LIVIU ONICIU

ELENA CONSTANTINESCU

ELECTROCHIMIE ȘI COROZIUNE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI – 1982

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU Conf. dr. ELENA CONSTANTINESCU

ELECTROCHIMIE ȘI COROZIUNE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI

Lucrarea a fost analizată și aprobată de colectivele catedrelor de chimie fizică, de conducerile facultăților: Tehnologie chimică, Utilaje și ingineria proceselor chimice și de conducerile Institutelor de învățământ superior — Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca și Institutul Politehnic București.

Redactor: ing. **Elena Rădoi**
Tehnoredactor: **Ilinca Prosan**
Grafician: **Nicolae Sîrbu**

CUPRINS

Listă de simboluri și prescurtări 8
Introducere 13

1. IONI ÎN SOLUȚIE DE ELECTROLIȚI

1. 1. *Interacțiunea ion-solvent. Solvatarea ionilor* 19

1.1.1. Introducere 19
1.1.2. Teoria lui Born 19
1.1.3. Teorii care iau în considerare structura solventului 24

1.1.3.1. Structura apei 24
1.1.3.2. Structura apei în apropierea unui ion 26
1.1.3.3. Modelul ion-dipol 26
1.1.3.4. Modelul ion-cuadrupol 31
1.1.3.5. Entalpii relative de hidratare 33

1.1.4. Numere de solvatare 35

1. 2. *Interacțiunile ion-ion din soluțiile de electroliți* 40

1.2.1. Introducere 40
1.2.2. Teoria lui Debye-Hückel 41
1.2.3. Perfecționări aduse teoriei lui Debye și Hückel 49

1.2.3.1. Parametrul dimensional a 49
1.2.3.2. Teoria lui Gronwall, La Mer și Sandved 50
1.2.4. Alte modele referitoare la interacțiunea ion-ion 51

1. 3. Fenomene de neechilibru 54

1.3.1. Transportul ionilor în soluții de electroliți prin difuzie 54
1.3.1.1. Difuzia staționară. Legea întîi a lui Fick 55
1.3.1.2. Difuzia nestaționară. Legea a doua a lui Fick 58

1.3.2. Transportul ionilor prin migrație. Conductanța electrică a soluțiilor de electroliți 60
1.3.2.1. Conductivitatea soluțiilor de electroliți. Conductanța echivalentă și molară 60
1.3.2.2. Determinarea experimentală a conductanței soluțiilor de electroliți 63
1.3.2.3. Teoria Debye-Hückel-Onsager 67
1.3.2.4. Legea migrației independente a ionilor 69
1.3.2.5. Viteze și mobilități ionice 72
1.3.2.6. Mobilitatea protonului în soluție 74
1.3.2.7. Numere de transport 76

1.3.2.8. Potențial de difuzie 78
1.3.2.9. Determinarea numerelor de transport 80

2. TERMODINAMICA ELECTROCHIMICA

2. 1. *Potențiale. Electrozi. FEM* 84
2.1.1. Potențialul intern, potențialul extern și potențialul de suprafață . . 84
2.1.2. Electrozi și FEM 87
2.1.2.1. Ecuația lui Nernst. Potențiale de [redacted]d relative. Electrozi de referință 87
2.1.2.2. Potențiale și electrozi redox 92
2.1.2.3. Asocieri de electrozi. Determinarea FEM. Termodinamica pilelor galvanice 96
2.1.2.4. Pile standard 100
2.1.2.5. Pile de concentrație 101
2.1.2.6. Aplicații ale măsuratorilor de FEM 104
2.1.2.6.1. Măsurarea electrometrică a *p*H-ului. Electrozi indicatori cu membrană 104
2.1.2.6.2. Titrarea potențiometrică 109
2.1.2.6.3. Determinarea produsului de solubilitate 114
2.1.2.6.4. Determinarea coeficienților de activitate 115
2. 2. *Strat dublu electric la interfața M/S* 116
2.2.1. Structura stratului dublu 116
2.2.2. Determinarea unor parametri specifici stratului dublu de la interfața metal solid/soluție 119
2.2.3. Adsorbția la interfața *M/S* (Electrosorbția) 120
2.2.3.1. Fenomene de electrocapilaritate 120
2.2.3.2. Caracteristicile electrosorbției 124
2.2.3.3. Electrosorbția unor substanțe anorganice 125
2.2.3.4. Caracteristicile electrosorbitive ale unor compuși (oxid de carbon, acid formic, alcooli și hidrocarburi) 129
2.2.4. Fenomene electrocinetice 131

3. CINETICA ELECTROCHIMICA

3. 1. *Introducere* 134
3. 2. *Scurt istoric* 136
3. 3. *Electroliza și legile electrolizei* 137
3. 4. *Ecuația de bază a reacției de electrod (transfer monoelectronic)* 141
3.4.1. Interfața în condiții de neechilibru 145
3.4.2. Cîteva detalii referitoare la ecuația Butler-Volmer 149
3.4.3. Despre transferul electronului prin interfață 153
3. 5. *Reacții de electrod în mai multe etape* 156
3.5.1. Ecuația cinetică a unei reacții de electrod în mai multe etape 157
3.5.2. Barierele de energie ale reacțiilor în mai multe etape 160
3.5.3. Numărul stoechiometric 161
3.5.4. Ordinul reacțiilor de electrod 164

3. 6. *Efectul electrosorbției asupra cineticii de electrod* 166

3.6.1. Izoterme de adsorbție 169
3.6.2. Pseudocapacitatea datorată adsorbției (electrosorbției) 170

3. 7. *Metode electrochimice de investigare a proceselor de electrod* 173

3.7.1. Introducere 173
3.7.2. Procedee de purificare 174
3.7.3. Clasificarea metodelor electrochimice 175
3.7.4. Metode de stare staționară directe și indirecte 177
3.7.5. Metode de stare nestaționară. Efectul încărcării stratului dublu . . 179
3.7.5.1. Metode de perturbare a potențialului 179

3.7.5.1.1. Cronogalvanometrie (cronoamperometrie) 179
3.7.5.1.2. Cronoculometrie 180
3.7.5.1.3. Saltul de tensiune între *ES* și *CE*. 180
3.7.5.1.4. Voltametrie liniară și ciclică 180
3.7.5.1.5. Voltametrie cu electrod picător de mercur. Polarografie 181

3.7.5.1.5.1. Supratensiunea de concentrație 181
3.7.5.1.5.2. Densitatea de curent limită 183
3.7.5.1.5.3. Electrodul disc rotitor 188

3.7.5.2. Metode de perturbare a curentului 189

3.7.5.2.1. Saltul unic de curent 189
3.7.5.2.2. Saltul dublu de curent 189

3.7.5.3. Metode de perturbare a cantității de electricitate 189
3.7.5.4. Alte metode electrochimice 190

3.7.5.4.1. Măsurători de impedanță 190
3.7.5.4.2. Redresarea faradaică și distorsionarea semnalelor periodice 190

3. 8. *Metode fizico-chimice de cercetare a mecanismului de reacție* 190

3.8.1. Reflexie totală atenuată 190
3.8.2. Reflexia externă 191
3.8.3. Transmisie directă 191
3.8.4. Elipsometrie 192
3.8.5. Rezonanță electronică de spin (RES) 192

3. 9. Alte metode 193

3.10. Folosirea calculatoarelor în studiile de cinetică electrochimică. Perspective 194

4. PROCESE DE ELECTROD IMPORTANTE

4. 1. *Reacția de degajare a hidrogenului* 196

4.1.1. Mecanisme de reacție posibile 197
4.1.2. Determinarea mecanismului de reacție 199
4.1.3. Factorii care influențează reacția de descărcare a hidrogenului . . . 203

4. 2. *Degajarea oxigenului* 206

4.2.1. Factorii care influențează supratensiunea de degajare a oxigenului . . 206
4.2.2. Mecanisme de reacție posibile 208
4.2.3. Reducerea oxigenului 210

4.2.3.1. Mecanismul de reducere 210
4.2.3.2. Reacții de electrod avînd valori foarte mici pentru i_0 211

4. 3. *Electrodepunerea metalelor (Electrocristalizarea)* 212

4.3.1. Introducere 212
4.3.2. Depunerea ionului hidratat 214
4.3.3. Determinarea mecanismului de electrodepunere 215
4.3.4. Contribuția transferului de sarcină și a difuziei superficiale la supratensiunea totală a electrodepunerii, în stare staționară 222
4.3.5. Construirea rețelei cristaline 225
4.3.6. Descărcarea simultană a ionilor hidrogen și a cationilor 227
4.3.7. Descărcarea simultană a doi ioni metalici 229

4. 4. *Lustruirea electrolitică* 229

4.4.1. Introducere 229
4.4.2. Caracteristicile și condițiunările lustruirii electrolitice 230

4. 5. *Electrosinteza organică* 233

4.5.1. Introducere 233
4.5.2. Principalele reacții de electrosinteză organică 234

4.5.2.1. Dimerizarea și condensarea electrochimică 234
4.5.2.1.1. Procese catodice 234
4.5.2.1.2. Procese anodice 235

4.5.2.2. Electrosinteze pornind de la materii prime gazoase 236
4.5.2.3. Electrosinteze cu participarea electrodului metalic 237

4.5.2.3.1. Alcoolați 237
4.5.2.3.2. Acetilacetonați 237
4.5.2.3.3. Compuși metalorganici (organometalici) 237

4.5.3. Materiale utilizate în reactoarele electrochimice 238
4.5.4. Reactoare utilizate în electrosinteza organică 239

4. 6. *Prepararea electrolitică a aluminiului* 242

5. CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ A ENERGIEI

5. 1. *Introducere* 247

5. 2. *Pile electrochimice primare* 251

5.2.1. Pile primare uscate 251
5.2.2. Pile primare care se pot activa 256
5.2.3. Pile primare neconvenționale 257

5. 3. *Pile secundare (acumulatoare)* 258

5.3.1. Sisteme convenționale 258
5.3.2. Sisteme neconvenționale 264

5. 4. *Pile de combustie* 266

5.4.1. Definiție și istoric 266
5.4.2. Clasificare. Electroliții și combustibilii pilelor de combustie 268
5.4.3. Rolul electrozilor poroși 270

5. 5. *Concluzii. Relația dintre conversia electrochimică a energiei și conversia nuclear-electrică* 272

5. 6. *Pile cu membrane semipermeabile. Biocurenți* 274

6. COROZIUNE ŞI PROTECŢIE ANTICOROZIVA

6. 1. *Coroziunea metalelor* 278

6.1.1. Introducere 278
6.1.2. Fenomenologia 280
6.1.3. Teoria coroziunii electrochimice 282

6.1.3.1. Diagrame Pourbaix 283
6.1.3.2. Potenţiale mixte 284
6.1.3.3. Coroziunea pe suprafeţe omogene 285
6.1.3.4. Coroziunea pe suprafeţe chimic neomogene. Curenţi locali . 287
6.1.3.5. Diagrame Evans 289
6.1.3.6. Evaluarea vitezei şi a potenţialului de coroziune 290
6.1.3.7. Procesul catodic ce însoţeşte coroziunea 295

6.1.3.7.1. Depolarizarea prin reducerea ionilor hidrogen 295

6.1.3.7.1.1. Controlul catodic al coroziunii 295
6.1.3.7.1.2. Controlul anodic al coroziunii 297
6.1.3.7.1.3. Control mixt 297
6.1.3.7.1.4. Calcul numeric 298

6.1.3.7.2. Depolarizarea prin reducerea oxigenului 299

6.1.3.7.2.1. Control difuziv catodic 299
6.1.3.7.2.2. Efectul temperaturii, al concentraţiei saline şi al vitezei de curgere 300

6. 2. *Fragilizarea metalelor prin hidrogen oclus* 301

6. 3. *Pasivarea metalelor* 303

6.3.1. Pasivarea fierului 305
6.3.2. Pasivarea cromului 306
6.3.3. Pasivarea oţelului inoxidabil 306

6. 4. *Protecţia anticorozivă* 307

6.4.1. Generalităţi 307
6.4.2. Metode bazate pe crearea unor bariere cinetice 308
6.4.3. Metode bazate pe mărirea stabilităţii termodinamice 311
6.4.4. Protecţia anticorozivă a instalaţiilor industriale 313

6.4.4.1. Aspecte generale. Rolul vitezei de curgere şi al temperaturii 313
6.4.4.2. Aspecte legate de utilizarea inhibitorilor 317
6.4.4.3. Aspecte legate de protecţia catodică şi anodică 319

LISTĂ DE SIMBOLURI ȘI PRESCURTĂRI

a	— distanță, distanță minimă de apropiere a ionilor de electrod
a	— activitate, constantă
a	— parametru structural în teoria lui B j e r r u m
ads	— în indice, adsorbție, adsorbit
aq	— în indice, hidratat
c	— concentrație molară
c^v	— concentrație molară de volum
c^s	— concentrație molară de suprafață
C	— capacitate, capacitate diferențială, constanta celulei de conductibilitate
C_p, C_v	— căldură molară izobară, respectiv izocoră
d	— densitate
des	— în indice, descărcare
D	— constantă dielectrică, constantă de difuzie, densitate optică
DC, DE	— desorbție chimică, desorbție electrochimică
e_0	— sarcină elementară
e^-	— electron
e^-_{aq}	— electron hidratat
edv	— etapă determinantă de viteză
E	— forță electromotoare, energie
$E^{\neq}$	— energie de activare
E_B	— tensiune la borne
E_M	— energia electronului în rețeaua metalică
E_p	— energie potențială
Ech	— punct de echivalență
ECS	— electrod de calomel saturat
EHN	— electrod de hidrogen normal
δ	— intensitatea cîmpului electric
f	— factor de activitate
F	— forță
F_D	— forță de difuzie
$\mathcal{F}$	— numărul lui F a r a d a y
FEM	— forță electromotoare
ΔG	— entalpie liberă de reacție
$\Delta G^{\neq}$	— entalpie liberă de activare a unei reacții
$\Delta \overline{G}$	— entalpie liberă electrochimică de reacție
$\Delta_{ads} G$	— entalpie liberă adsorbție
$\Delta_{ads} \overline{G}$	— entalpie liberă electrochimică de adsorbție

$\Delta_{ads.0}G$ — entalpie liberă de adsorbţie la acoperire nulă

$\Delta_{ads.\theta}G$ — entalpie liberă de adsorbţie la o acoperire oarecare

ΔG_{I-S} — entalpie liberă de solvatare a ionului gazos

ΔH — entalpie de reacţie

$\Delta_{ads}H$ — entalpie de adsorbţie

ΔH_{I-H_2O} — entalpie de hidratare a ionului gazos

ΔH_{I-S} — entalpie de solvatare a ionului gazos

ΔH_r — entalpie de reţea

ΔH_d — entalpie de dizolvare a sării cristaline

ΔH_{Sa-S} — entalpie de solvatare a sării pornind de la ioni gazoşi

$\Delta H^{\neq}$ — entalpie de activare

i — densitate de curent

i_0 — densitate de curent de schimb

I — intensitate de curent, în indice, ion

$\pm I$ — efect inductiv

inc — în indice, încărcare

IR — infra roşu

j — forţă ionică

J_D — flux difuziv

J_{DS} — flux de difuzie superficială

J_+, J_+, J_- — flux al ionilor în mişcare

k, $\bar{k}$ — constanta lui Boltzmann

k_0 — constantă de viteză chimică

k_A, k_B — constante de aciditate şi bazicitate absolute

k_s — constantă Secenov

K — constantă de echilibru, capacitate integrală

K_A — constantă de asociere a ionilor, constantă de aciditate relativă

K_B — constantă de bazicitate relativă

L_g — capacitate masică (Ah/kg)

L_v — capacitate volumică (Ah/l)

m — molalitate

M — molaritate

M — metal

n — număr de moli, de molecule, ordin de reacţie, densitate moleculară, indice, nor ionic

n^v — densitate moleculară de volum

N — densitate moleculară, normalitate, număr de ciocniri

N_c — număr de coordinare

N_h — număr de hidratare

N_s — număr de solvatare primar

$\mathfrak{N}$ — numărul lui Avogadro

O — forma oxidată a unei specii chimice

p — presiune gazoasă, moment de cuadrupol

Δp — diferenţă de presiune

P — potenţial real, pereche ionică, probabilitate

$P_{\mathcal{E}}$ — presiune electrostatică

P_{XY} — produs ionic

q, Q — sarcină electrică

PHE — plan Helmholtz exterior

PHI — plan Helmholtz interior

r — rază ionică, distanţă, reţea, randament

R — forma redusă a unei specii chimice

R — constanta generală a gazelor, rezistență electrică

$\pm R$ — efect de conjugare

RES — rezonanță electrică de spin

RMN — rezonanță magnetică nucleară

s — solubilitate, suprafață, aria suprafeței, în indice, solvent, solvatat

sd — în indice, strat dublu

sol — în indice, soluție

S — în indice, solvatare

S — entropie

ΔS — variație de entropie

ΔS_{I-S} — entropie de solvatare a ionilor gazoși

Sa — sare

t_+, t_- — numere de transport

tr — în indice, transfer

T — temperatură

u — mobilitate sau viteză electroforetică absolută

u_{abs} — mobilitate sau viteză de migrare absolută

u_+, u_- — mobilități sau viteze de migrare electrochimice

U — energie internă, energie potențială, energie de activare a difuziei superficiale

$\vec{v}$, $\overleftarrow{v}$ — viteze de reacție în sens catodic și anodic

V — volum molar, debit volumetric, potențial

$\overline{V}$ — volum molar parțial

W — travaliu

W_g — densitate de energie masică

W_v — densitate de energie volumică

x — distanță, fracție molară

z — număr de electroni schimbați în reacția de electrod, valența ionului metalic

Γ — concentrația superficială

δ — grosimea stratului dublu

Δ — diferență finită, grad de conversie globală

ε — potențial de electrod relativ (raportat la EHN)

ε_e — potențial de echilibru

ε_d — potențial de difuzie

ε_c — potențial de curgere

ε_m — potențial mixt

ε_{mb} — potențial de membrană

ε_s — potențial de sedimentare

ζ — potențial electrocinetic

η — supratensiune, coeficient de vîscozitate

θ — unghi de racord, fracție de acoperire

λ — conductivitate, lungime de undă

Λ — conductanță echivalentă

Λ_M — conductanță molară

Λ_0 — conductanță echivalentă limită

Λ_+, Λ_- — conductanțe ionice echivalente (mobilități relative)

μ — potențial chimic, moment dipolar

$\overline{\mu}$ — potențial electrochimic

ν — număr stoechiometric

π — presiune superficială

Π — produs

ρ — densitate de sarcină, rezistivitate

σ — tensiune superficială

τ — timp de creştere a supratensiunii

$\emptyset$ — potenţial electric intern (G a l v a n i)

Φ — travaliu de extracţie electronică

χ — potenţial superficial, reciproca razei norului ionic

ψ — potenţial electric extern (V o l t a)

$\Delta\psi$ — diferenţă de potenţial de difuzie.

INTRODUCERE

Definiţie. Dezvoltare

Ştiinţă interdisciplinară extrem de dinamică în evoluţia ei, *electrochimia* a depăşit de mult sfera fizicii cîmpului electric sau a legilor de transformare a substanţelor. Cunoaşte o evoluţie proprie şi are ca obiect conversia materiei în electricitate şi/sau a electricităţii în diverse substanţe, echilibrele existente în sistemele ce conţin ioni, transportul acestora şi descrierea structurii lor.

Importanţa crescîndă a electrochimiei este relevată de numărul sporit al articolelor publicate în revistele de specialitate (în Chemical Abstracts au fost recenzate peste 7 000 articole în 1980, faţă de numai vreo 2 800 în 1960), de apariţia a şase reviste şi de constituirea unei Societăţi Internaţionale de Electrochimie (ISE).

Deşi ştiinţă de graniţă, avînd de explorat un domeniu multi- şi interdisciplinar, electrochimia s-a menţinut, pînă nu demult, într-o stare de izolare, în care schimbul de informaţii cu alte discipline ale chimiei fizice, cum ar fi cinetica reacţiilor chimice omogene şi eterogene, cataliza, spectroscopia, chimia cuantică, ş.a., a înregistrat o stagnare greu de înţeles.

Pătrunderea masivă a informaţiei din aceste domenii a permis dezvoltarea spectaculoasă a electrochimiei, aşa cum ea, la rîndul ei, a constituit element de progres esenţial în multe domenii de cercetare contemporane, cum ar fi metalurgia, mecanismele de reacţie, biologia moleculară, interacţiunile la interfaţă etc.

Stadiul actual se datorează, pe de o parte, unei cunoaşteri din ce în ce mai complete a aspectelor fundamentale legate de transferul de sarcină la interfaţă, precum şi a interacţiunilor complexe de tip ion-ion şi ion-solvent şi, pe de altă parte, progreselor înregistrate în tehnica investigării sistemelor electrochimice ; progresul tehnicii de lucru a facilitat explorarea din ce în ce mai intimă şi mai fină a fenomenelor electrochimice complexe. Astfel, trebuie menţionat faptul că tehnicile de relaxare, atît de larg şi cu succes utilizate la cercetarea reacţiilor chimice rapide, îşi au originea în lucrările unor electrochimişti (F r u m k i n , D o l i n , E r ş l e r) care le-au aplicat în electrochimie, de acum cîteva decenii.

Structura electrochimiei

Electrochimia este alcătuită din două părți distincte: una consacrată echilibrelor ionice din soluțiile de electrolit, numită în literatura anglo-saxonă și IONICS și alta, având ca obiect reacțiile de electrod, respectiv traversarea interfeței electrod/electrolit de către particulele încărcate electric, implicate în procesele de electrod, numită în literatura anglo-saxonă ELECTRODICS. Cea dintîi cuprinde aspecte termodinamice și tratează, de asemenea, proprietățile de transport (difuzie, conductanță-migrație), pe cînd cea de a doua abordează aspectele cinetice ale proceselor electrochimice și, în acest context, și fenomenele de electrocataliză și electrosorbție.

Puntea de legătură dintre echilibrele ionice și procesele de transfer de sarcină la interfață, o realizează stratul dublu electric ce se constituie la intrefața electrod/electrolit. Acesta are o importanță fundamentală pentru procesele de electrod și este strîns legat de interacțiunile ion-solvent și ion-ion. De asemenea, referitor la stabilitatea, transferul și rolul coloizilor în biologie sau în tehnologie, nu se poate ignora stratul dublu de la interfața particulă coloidă/mediu de dispersie.

Scurt istoric

Originile electrochimiei se consideră legate de sfîrșitul secolului al 18-lea și începutul secolului al 19-lea, cînd experiențele lui G a l v a n i au demonstrat asocierea dintre mișcările musculare și energia electrică (1791), iar cele ale lui V o l t a (1800) au pus bazele moderne ale conversiei electrochimice a energiei. Dovezi despre conversia electrochimică a energiei au existat și în antichitate, de pe vremea parților care foloseau pile galvanice de tip V o l t a, constînd dintr-un electrod cilindric de cupru, avînd înălțimea de vreo 10 cm și diametrul de 2,5 cm. Cilindrul conținea electrolitul și o baghetă concentrică de fier, fixată cu ajutorul unui dop de bitum, iar pentru menținerea sa în poziție verticală, pila era cimentată în vaze de pămînt ars. O asemenea pilă se găsește expusă la muzeul de istorie și arheologie din Bagdad și, se presupune, că servea la depunerea unor metale nobile pe obiecte de podoabă.

În 1834, F a r a d a y a elaborat *legile electrolizei*, care sînt printre cele mai bine verificate legi în știință și care l-au condus pe S t o n e y (1891) la descoperirea caracterului discontinuu al electricității (electron). Contemporan cu F a r a d a y, G r o v e (1839) demonstrează posibilitatea realizării conversiei electrochimice a energiei într-o pilă de combustie $H_2—O_2$ (electrolizor cu funcționare inversă). Importanța și semnificația descoperirii lui G r o v e vor fi înțelese de-abea spre sfîrșitul secolului al 19-lea, cînd O s t w a l d (1894), în cadrul Congresului anual al Societății Bunsen, demonstrează că energia chimică este convertibilă direct în electricitate, în sisteme galvanice, cu randamente de pînă la 90%, superioare celor înregistrate în sistemele convenționale, termice, limitate principal de teorema lui C a r n o t, la valori de două-trei ori mai mici. (Cele mai moderne sisteme termice de conversie a energiei chimice în energie electrică — turbinele cu gaz — nu depășesc 42%). Restricția la care sînt supuse ultimele se datorează naturii intrinsece a filierei de conversie: energie chimică → căldură → energie mecanică → energie electrică. Și, totuși,

evoluția ulterioară a electrochimiei a fost alta decît cea scontată pe baza lucrărilor lui Galvani, Volta, Faraday, Davy, Kolbe, Le Blanc, Tafel ș.a., din cauza intervenției termodinamicii, prin lucrările lui Nernst (1891); în acestea s-a demonstrat diferența dintre variațiile de entalpie (ΔH) și de entalpie liberă (ΔG) care însoțesc procesele chimice. Analiza termodinamică a reacției chimice care stă la baza unei pile electrochimice s-a făcut pentru un regim de echilibru, deci de curent net nul; energia generată de sistem, atunci cînd o anumită sarcină traversează interfețele electrod/electrolit și este transportată de-a lungul circuitului exterior sub diferența de potențial de echilibru $\Delta\varepsilon_e$, este egală cu produsul dintre sarcină și $\Delta\varepsilon_e$. Ea se confunda cu variația de entalpie liberă (sau energia liberă, după condiții) ce însoțește reacția chimică netă, din pila aflată în regim dinamic.

Această abordare termodinamică, unilaterală, de echilibru, plasa potențialul de electrod în centrul discuțiilor și era incapabilă să explice modificarea potențialului de electrod și, implicit, a diferenței de potențial $\Delta\varepsilon$, atunci cînd regimul de echilibru era substituit prin cel dinamic (curent net nenul). Pînă pe la sfîrșitul celui de-al cincilea deceniu al secolului nostru, criteriul cinetic de abordare al reacțiilor din pilele electrochimice aflate în regim dinamic (stare în care sistemul livrează energie) nu a fost prezent decît în foarte rare cazuri. Evident această concepție a avut efecte negative și asupra abordării electrochimice a proceselor chimice și asupra extrapolării lor tehnologice. Neînțelegerea provenea de pe urma faptului fundamental că eficiența și, în fond, puterea unui convertizor sau reactor electrochimic, depind de o mărime netermodinamică, așa numita supratensiune; ea exprimă depărtarea potențialelor de electrod în regim dinamic, de la valorile de echilibru. Neînțelegerea a întîrziat dezvoltarea cineticii de electrod și, implicit, a convertizoarelor și reactoarelor electrochimice. Prin realizarea lor, acum 3—4 decenii, la scara de puteri de ordinul MW, s-ar fi evitat arderea resurselor de combustibili fosili și incidențele nefaste ale efluenților poluanți asupra mediului ambiant terestru din ultimii ani.

De-abia în deceniul al 6-lea al secolului nostru începe să se acrediteze părerea că deplasarea de la valoarea de echilibru a potențialului de la interfața metal/electrolit, măsurată de supratensiune, este ineluctabilă pentru regimul dinamic al interfeței; rudimente ale acestui punct de vedere au fost consemnate la Butler și apoi la Volmer și Erdey-Gruz, Audubert și Bowden, cu 2—3 decenii înainte. Școala sovietică de electrochimie a lui Frumkin a emis încă de prin anii 1930—1940 părerea că datorită densității de curent de la interfață apar modificări de potențial ce survin atunci cînd sistemul părăsește regimul de echilibru. Supratensiunea η este o consecință a curentului net ce traversează interfața electrod/electrolit, un derivat al acestuia, dependentă în mod exponențial de valoarea densității de curent i:

$$\eta = a + b \lg i \quad \text{(relația lui Tafel).}$$

Schimbarea părerii electrochimiștilor nu are doar un rol formal, ea fiind legată de aspecte intrinseci, de conținut, generate și de o mai bună cunoaștere a structurii interfeței și a posibilităților ei dinamice (cinetice). Accentul interpretării echilibrului se transferă de pe criteriul termodinamic pe cel cinetic, derivat din egalarea fluxului de electroni în cele două sensuri, la interfața metal/electrolit. Astfel, se explică și progresele înregistrate de investigarea electrochimică a reacțiilor electrochimice, precum și bogăția

faptică, calitativ distinctă de cea precedentă, care a permis apariția monografiei lui Vetter în 1961, de valoare inestimabilă pentru cinetica electrochimică. Anii '60 au marcat generalizarea cu succes a abordării cuantice a transferului de electron la interfață, deși încă în 1931 Gurney a publicat cea dintîi lucrare, în care interfața electrod/electrolit era abordată de pe poziții mecanic-cuantice.

În general se consemnează schimbarea concepției potențiocentrice, nernstiene, de echilibru, într-una galvanocentrică, derivată din realitatea curentului net, nenul, asociat regimului dinamic, de interes tehnologic.

Între anii 1920 și 1950 s-a dezvoltat în schimb electrochimia ionilor, tratată din punctele de vedere ale interacțiunilor ion-ion și ion-solvent. Celui dintîi aspect i-a fost consacrată teoria statistică a lui Debye—Hückel (1923) larg inspirată de teoria lui Gouy—Chapman (1913) referitoare la stratul dublu electric constituit la interfața electrod/electrolit. Dar această latură a electrochimiei are un caracter interdisciplinar mai restrîns, recurgînd, în esență, doar la termodinamica statistică, ale cărei dificultăți sînt de natură matematică. Nu trebuie ignorate sau neglijate, în acest context, nici fenomenele de transport ionic, guvernate de legile lui Fick și de legi ale hidrodinamicii, larg implicate în procesele de transfer de sarcină.

Electrochimia și tehnologiile moderne (prezente și viitoare)

Electrochimia se aplică la fabricarea multor substanțe, în producerea de energie electrică cu ajutorul unor pile galvanice primare a pilelor de combustie alimentate cu hidrogen sau alți combustibili, în acumularea energiei electrice produse pe diverse căi, în electroliza apei pentru producerea hidrogenului.

Epuizarea combustibililor fosili și etica față de mediul ambiant vor obliga omenirea la o industrializare mai puțin dependentă energetic de cărbuni, petrol sau gaze naturale și mai dependentă de hidrogen, vector energetic al viitorului și, implicit, de electrochimie.

O serie de tehnologii, pur chimice astăzi, au fost deja, și vor putea fi, regîndite electrochimic, iar transportul electric urban va înlocui actualul transport bazat pe exploatarea motorului convențional, cu combustie internă, care, indiferent de variantă, benzină, motorină sau metanol, este poluant, dependent de o resursă energetică fosilă (benzină și motorină) și caracterizat printr-un randament necorespunzător.

Acumulatorii convenționali, acizi, ar putea prelua tracțiunea urbană la o viteză maximă de 60 km/oră, la o autonomie de 60 km la o încărcare, dar plumbul este un metal deficitar în scoarța terestră. Mult mai bună este soluția oferită de acumulatorii alcalini (Ni—Fe), într-o variantă perfecționată de compania Westinghouse ori de Ni—Zn (60 Wh/kg, dublul densității de energie al acumulatorului cu Pb) sau de acumulatorul neconvențional sodiu-sulf, avînd densitatea de energie și de putere de cîteva ori mai mare și oferind o autonomie de 2—5 ori mai mare decît omologul său cu plumb; pe lîngă aceste avantaje, sulful și sodiul sînt materii prime ieftine și răspîndite în scoarța terestră.

Un randament superior prezintă pilele de combustie (de exemplu hidrogen-oxigen), a căror densitate mică de putere (accelerație mică) se poate contracara prin cuplarea lor cu acumulatoare convenționale.

Prin potențialul de depunere, caracteristic unui element metalic dat, electrochimia dobîndește interes economic în recuperarea diverselor metale ajunse în fază de deșeu.

Stabilizarea metalelor aflate în contact cu mediile corozive din natură sau din instalațiile industriale se datorează cunoștințelor acumulate în coroziunea electrochimică; electrochimia oferă soluții diferențiate, aplicabile cu succes în multe cazuri concrete.

Extinderea electrolizei la medii neapoase a condus la deschiderea unor perspective nebănuite în electrosinteza organică. Înlocuirea apei se soldează în unele cazuri, cu extinderea domeniului electrochimic pînă la aproape 6 V, (între circa −3 V/EHN și circa +3 V/EHN, în acetonitril, nitrometan, piridină).

Un alt avantaj al tehnologiilor electrochimice constă în posibilitatea efectuării lor la temperaturi mult inferioare celor la care se desfășoară reacțiile chimice obișnuite.

Desfășurarea electrochimică a unor procese mai prezintă avantajul absenței reactivilor chimici din fluxul tehnologic, care impurifică produsul de reacție și deci încarcă costul prin operațiile de separare și purificare ulterioare și posibilitatea automatizării în flux continuu.

Implicații ecologice și biologice

Progresul tehnologic contemporan s-a înregistrat în paralel cu încărcarea chimică a ecosistemului sintetic. După mai bine de un secol de exploatare febrilă a resurselor energetice fosile sîntem confruntați cu realități care ne obligă la reevaluări și reorientări radicale. Tehnologia contemporană, puternic dependentă de energie, nu poate fi nici negată și nici abandonată, dar nici continuată în actualele coordonate, fără să pericliteze însăși supraviețuirea speciei umane pe pămînt, nemaivorbind de epuizarea rezervelor de combustibil fosil. Nu rămîne altă cale decît generalizarea energiei electrice, produsă prin filiere mai ales neconvenționale, mai eficiente și nepoluante.

Tratarea electrochimică a apelor reziduale se poate efectua cu succes, fie prin oxidare sau reducere, fie pe cale de electrosinteză. De exemplu, oxidarea anodică a cianurilor și tratarea ulterioară a dicianului rezultat cu alcalii, conduce la produși inofensivi sau ușor de neutralizat (carbonați, bicarbonați, amoniac). Electrodializa folosește capacitatea schimbătoare de ioni a unor membrane ionitice, selective, care pot fi traversate numai de anioni sau respectiv cationi; apa epurată este extrasă din spațiul central, la unul din capete și este alimentată, la celălalt.

Extragerea metalelor neferoase (Cu, Ag, Mo, Sb, Hg) din minereurile sulfuroase este însoțită de poluarea cu SO_2 a aerului atmosferic. Or, tratarea electrochimică adecvată ne oferă o alternativă nepoluantă și deci preferabilă. În această alternativă, minereul este mărunțit și apoi electrolizat în saramură, cînd metalul (de exemplu cuprul) este solubilizat sub formă ionică (Cu^{2+}_{aq}) și anionul, sulful oxidat la sulfat; clorocomplexul cupric rezultat este tratat cu zinc, care precipită cuprul metalic.

Energetica proceselor vitale are la bază procese electrochimice redox, enzimatice, care se desfășoară pe fețele membranelor celulare și în care sînt implicați ionii hidrogen și oxigenul vehiculați de sîngele arterial.

O manifestare caracteristică a potențialului de membrană se constată la transmiterea influxului nervos de-a lungul nervului (axonului); modificarea bruscă a potențialului se datorează excitării membranei cu un stimul electric, chimic, mecanic, optic sau termic, urmată de modificarea permeabilității ei pentru ionii Na^+ și K^+.

Deosebit de interesante sînt aspectele electrochimice legate de structura oaselor (alcătuite din fosfat triciclic hidratat, colagen și apă). Aranjarea cristalelor de fosfat tricalcic (apatit) față de colagen cunoaște o anumită ordine, iar interfața apatit/colagen se comportă ca una de semiconductor. Aplicarea unui cîmp electric exterior de-a lungul unei leziuni osoase obligă ordonarea fibrelor de colagen și deci accelerarea vindecării. Reciproc, curenți de origine electrochimică, sînt generați în oasele animalelor vii care prezintă leziuni, cu scopul de-a stimula mecanismul de vindecare, printr-un proces de „electrodepunere" ce sugerează depunerea electroforetică a cauciucului coloidal sau a vopselelor.

Este demn de relevat și faptul că stabilitatea sîngelui se datorează unei sarcini negative pe suprafața internă a vaselor de sînge. Coagularea sîngelui are la bază un proces electrochimic, deoarece el este declanșat de introducerea în interiorul vasului sanguin a unor metale polarizate pozitiv față de electrodul normal de hidrogen.

Bibliografie

1. M. M., Baizer, ed., *Organic Electrochemistry*, M. Dekker Inc., New York, 1973.
2. J. O'M., Bockris, N. Bonciocat și F. Gutmann, *An introduction to Electrochemical Science*, Wykeham Publications, Ltd., London-Winchester, 1974.
3. J. O' M., Bockris, D. A., I. Rand și B. J., Welch (ed.). *Tredns in Electrochemistry*, Plenum Press, New York-London, 1977.
4. M. Ia., Fioșin. *Sovremenoe zadaci organiceskih electrosintez*, Elektrohimiia, **13**(1), 3, 1977.
5. L., Oniciu. *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1977.
6. L., Oniciu. *Chimie Fizică-Electrochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, ed. II, 1977.
7. K., Rajeshwar. P. Singh și J. DuBow, *Energy Conversion in Photoelectrochemical Systems*, Electrochim. Acta, **23**(11), 1117, 1978.
8. M. R., Rifi și F. H., Covitz. *Introduction to organic electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
9. C. W., Tobias. *New Directions in Electrochemical Engineering*, J. Electrochem. Soc., **120**, 65 C (461), 1973.

1.

IONI ÎN SOLUȚIE DE ELECTROLIȚI

1.1. INTERACȚIUNEA ION-SOLVENT. SOLVATAREA IONILOR

1.1.1. INTRODUCERE

În soluții de electroliți, ionii sînt înconjurați de molecule de solvent și abaterea soluțiilor de electroliți de la comportarea ideală trebuie atribuită atît interacțiunilor ion-ion cît și ion-solvent.

Evaluarea cantitativă a acestor interacțiuni se rezolvă recurgînd la modele, ce reproduc, cu ajutorul unor reprezentări simplificate, trăsăturile esențiale ale microstructurilor reale. Cu cît un model va fi mai bine conceput cu atît concordanța dintre prevederile teoriei și datele experimentale va fi mai bună.

Pentru evaluarea interacțiunii ion-solvent s-au elaborat două genuri de modele: unele care fac abstracție de structura solventului și altele, care țin seama de aceasta, adică de dispoziția particulelor ce constituie moleculele solventului și de forțele ce se exercită între ioni și aceste particule. Un model simplu a fost elaborat de B o r n în 1920.

1.1.2. TEORIA LUI BORN

Să notăm cu ΔG_{I-S}, entalpia liberă de solvatare, adică interacțiunea ion-solvent, definită ca variația de entalpie liberă ce însoțește transferul ionului din vid în solvent:

$$\text{ion izolat, în vid} \rightarrow \text{ion solvatat} + \Delta G_{I-S}.$$

Deoarece ΔG_{I-S} nu se poate determina experimental se recurge la un ciclu termodinamic; conform legii conservării energiei, suma algebrică a energiilor implicate în această transformare ciclică trebuie să fie egală cu zero.

Ciclul imaginat (fig. 1.1) conține următoarele etape: ionul, asimilat cu o sferă rigidă de raza r_i și sarcină $z_i e_0$, este descărcat în vid; sfera neîncărcată este transferată în solvent, reîncărcată în solventul caracterizat prin constanta dielectrică D_s și apoi transferată din solvent în vid.

$$w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = 0. \tag{1.1}$$

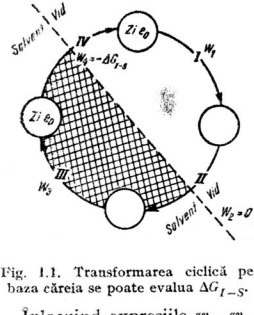


Fig. 1.1. Transformarea ciclică pe baza căreia se poate evalua ΔG_{I-S}.

Travaliul de descărcare al ionului în vid:

$$w_1 = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} \tag{4.2}$$

și travaliul de încărcare al sferei în solvent:

$$w_3 = +\frac{(z_i e_0)^2}{2D_s r_i} \tag{4.3}$$

s-au calculat cu ajutorul relațiilor din electrostatică. $w_2 = 0$, pentru că interacțiunea sferei neîncărcate cu solvent se consideră nulă.

Se observă că $w_4 = -\Delta g_{I-S}$, deoarece procesul se desfășoară în sens contrar celui care servește la definirea entalpiei libere de solvatare.

Înlocuind expresiile w_1, w_3 și w_4 în ecuația (1.1) rezultă pentru entalpia de solvatare a unui singur ion, expresia:

$$\Delta g_{I-S} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i} + \frac{(z_i e_0)^2}{2D_s r_i} = -\frac{(z_i e_0)^2}{2r_i}\left(1 - \frac{1}{D_s}\right). \tag{1.4}$$

Trecerea la entalpia liberă molară de solvatare se face prin înmulțire cu numărul lui Avogadro:

$$\Delta G_{I-S} = \mathcal{N}\Delta g_{I-S} = -\frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2r_i}\left(1 - \frac{1}{D_s}\right). \tag{1.5}$$

Conform acestei ecuații, semnul entalpiei libere de interacțiune ion-solvent ΔG_{I-S} este întotdeauna negativ, pentrucă $D_s > 1$ pentru orice mediu, ceea ce demonstrează că procesul de transfer al ionului din vid în solvent are o evoluție spontană.

Ecuația lui Born arată că ΔG_{I-S} scade cu cît este mai mic ionul (mai mică raza cristalografică r_i) și mai mare constanta dielectrică D_s a mediului (fig. 1.2).

Înainte de a confrunta teoria lui Born cu experiența este necesar să se calculeze variația de entalpie ΔH_{I-S} și variația de entropie ΔS_{I-S} aferentă.

Conform relației Gibbs—Helmholtz:

$$\Delta G_{I-S} = \Delta H_{I-S} - T\Delta S_{I-S} \tag{1.6}$$

sau:

$$\Delta G_{I-S} = \Delta H_{I-S} + T\left(\frac{\partial \Delta G_{I-S}}{\partial T}\right)_p, \tag{1.7}$$

deoarece:

$$-\Delta S_{I-S} = \left(\frac{\partial \Delta G_{I-S}}{\partial T}\right)_p \tag{1.8}$$

Derivînd, ecuația (1.5) se ajunge la entropia de solvatare:

$$\Delta S_{I-S} = \frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2r_i}\frac{1}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p. \tag{1.9}$$

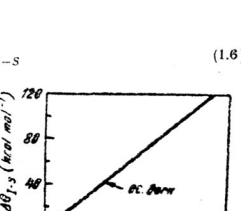


Fig. 1.2. Variația lui ΔG_{I-S} cu valoarea inversă a razei ionice r_i.

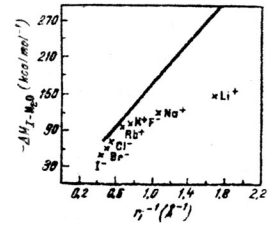


Fig. 1.3. Entalpiile de solvatare ale ionilor în funcție de inversul razei ionice.

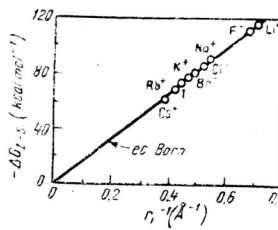


Fig. 1.4. Variația lui ΔG_{I-S} cu valoarea inversă a razei ionice corectate.

Combinînd ecuațiile (1.5), (1.6) și (1.9) rezultă expresia entalpiei de solvatare:

$$\Delta H_{I-S} = -\frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2r_i}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (1.10)$$

Pe baza ecuației teoretice pentru ΔH_{I-S}, se pot compara datele astfel calculate cu cele experimentale. Valorile calculate pentru ΔG_{I-S} și ΔH_{I-S}, înscrise în tabelul 1.1, sînt corecte ca ordin de mărime, dar numeric mult mai mari (în unele cazuri cu ~50%) decît cele experimentale; în plus valorile experimentale pentru ΔH_{I-S} nu indică o dependență lineară cu inversul razei, așa cum ar trebui să fie conform ecuației teoretice a lui Born (fig. 1.3).

Avînd în vedere faptul că ionii în soluție sînt solvatați, valorile razei ionice se pot ajusta astfel încît să se obțină o mai bună concordanță între teorie și experiment. O astfel de corecție a fost introdusă de către Latimer, Pitzer și Slansky, care au adăugat 0,85 Å la razele cationilor și 0,10 Å, la razele anionilor, micșorînd discrepanța dintre valorile calculate și observate (tab. 1.2 și fig. 1.4)

O altă explicație a diferențelor dintre teorie și experiment constă în faptul că în ecuația lui Born s-a introdus pentru D_s valoarea de volum

Tabelul 1.1

Entalpiile libere și de hidratare ale unor ioni

Ionul	r_i(Å)	ΔG_{I-H_2O} (kcal/mol) calculată (ec. 1.5)	ΔH_{I-H_2O} (kcal/mol)	
			calculată (ec. 1.10)	experimentală
Li^+	0,60	−273,2	−277,7	−146,3
Na^+	0,95	−172,6	−175,5	−118,9
K^+	1,33	−123,2	−125,3	− 98,9
Rb^+	1,48	−110,8	−113,1	− 93,8
Cs^+	1,69	− 97,0	− 98,6	− 88,0
F^-	1,36	−120,5	−122,6	− 98,9
Cl^-	1,81	− 90,6	− 92,1	− 64,9
Br^-	1,95	− 84,1	− 85,5	− 58,4
I^-	2,16	− 75,9	− 77,2	− 48,6

Tabelul 1.2

Valorile entalpiei de hidratare ΔH_{I-H_2O} calculate cu raze ionice corectate

Ionul	r_i(Å) corectată	ΔH_{I-H_2O} (kcal/mol)	
		calculată	experimentală
Li^+	1,45	−115,8	−146,3
Na^+	1,80	− 92,6	−118,9
K^+	2,18	− 98,5	− 98,9
Rb^+	2,33	− 90,1	− 93,8
Cs^+	2,54	− 65,6	− 88,0
F^-	1,46	−114,1	− 98,9
Cl^-	1,91	− 87,3	− 64,9
Br^-	2,05	− 81,3	− 58,4
I^-	2,26	− 73,8	− 48,6

a constantei dielectrice, dar în vecinătatea ionului, valoarea constantei dielectrice diferă de cea din faza de volum, datorită faptului că moleculele de solvent sînt puternic polarizate în cîmpul ionic, astfel că D efectiv $\ll D_s$.

În sfîrşit, o altă sursă de neconcordanţe rezultă din neglijarea completă a structurii solventului, asimilat cu un mediu continuu, astructurat.

Privit în perspectiva sa istorică, modelul simplu Born, elaborat într-o perioadă cînd existenţa ionilor în soluţii era contestată, a reprezentat un important progres şi a constituit un argument în favoarea existenţei ionilor în soluţii.

Înainte de a trece la modele mai conforme cu realitatea trebuie să se arate modul în care s-au obţinut datele experimentale de comparaţie. Pînă în prezent nu s-a făcut nici-o menţiune referitoare la entalpiile de solvatare ΔH_{I-S}, experimentale incluse în tabelele 1.1 şi 1.2.

Modelul Born permite calculul entalpiei de solvatare al unei specii ionice, iar experimental se determină entalpia de solvatare a unei sări, deci a ansamblului de ioni pozitivi şi negativi din care este alcătuită sarea.

Se pune problema cunoaşterii contribuţiei fiecărei specii ionice în parte. Tabelîndu-se valorile entalpiei ΔH_{Sa-H_2O} pentru perechi de săruri cu anion comun (tab. 1.3) s-au obţinut diferenţe constante între entalpiile lor de

Tabelul 1.3

Diferenţa dintre entalpiile de hidratare ale unor săruri ΔH_{Sa-H_2O} conţinînd aceeaşi pereche de cationi şi avînd anion comun

Sarea	ΔH_{Sa-H_2O} (kcal/mol)	Diferenţa (kcal/mol)
LiF	−245,2	−27,4
NaF	−217,8	
LiCl	−211,2	−27,4
NaCl	−183,8	
LiBr	−204,7	−27,4
NaBr	−177,3	
LiI	−194,9	−27,4
NaI	−167,5	
NaCl	−183,8	−20,0
KCl	−163,8	
NaBr	−177,3	−20,0
KBr	−157,3	
NaI	−167,5	−20,0
KI	−147,5	

hidratare. S-a ajuns astfel la concluzia că fiecare specie ionică are o contribuție bine determinată la căldura de interacțiune sare-solvent.

Deoarece teoria lui Born afirmă că ionii de raze egale au călduri de solvatare egale, în cazul unei sări mono-monovalente în care ionul pozitiv are raza egală cu cea a ionului negativ, entalpia de interacțiune sare-solvent se poate scinda în două părți egale, corespunzătoare celor două specii ionice. S-a ales KF, pentru că raza ionului K^+ (=1,33 Å) este cvasi egală cu cea a ionului F^- (=1,36 Å). Cunoscîndu-se contribuția acestor ioni, din aproape în aproape, s-au obținut valorile și pentru alți ioni (tab. 1.4). De exemplu, din entalpia de solvatare a KCl se scade contribuția ionului K^+ (adică $\Delta H_{K^+-H_2O}$) și se află $\Delta H_{Cl^--H_2O}$, mărimile fiind aditive.

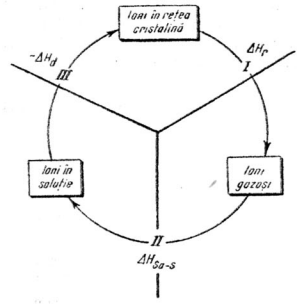


Fig. 1.5. Ciclu termodinamic permițînd calcularea entalpiei de solvatare ΔH_{Sa-S}

Tabelul 1.4

Valorile experimentale ale entalpiilor de hidratare ale unor ioni (kcal/mol); presupunînd $\Delta H_{K^+-H_2O} = \Delta H_{F^--H_2O} = 1/2\ \Delta H_{KF-H_2O}$

Ion	ΔH_{I-H_2O}	Ion	ΔH_{I-H_2O}	Ion	ΔH_{I-H_2O}
Li^+	−146,3	Rb^+	−93,8	Cl^-	−64,9
Na^+	−118,9	Cs^+	−88,0	Br^-	−58,4
K^+	− 98,9	F^-	−98,9	I^-	−48,6

Entalpia de solvatare a unei sări notată ΔH_{Sa-S} sau de hidratare, ΔH_{Sa-H_2O} se determină dintr-un ciclu termodinamic ce implică mărimi accesibile experimental: energia de rețea și entalpia de dizolvare (fig. 1.5).

Se imaginează următorul ciclu: sarea solidă este trecută sub formă gazoasă; distanțele interionice devin atunci suficient de mari, pentru a neglija interacțiunile dintre ioni, energia asociată acestei transformări reprezentînd energia de rețea ΔH_r; ionii din fază gazoasă trec în solvent, transferul fiind însoțit de entalpia de solvatare a sării ΔH_{Sa-S}; ionii solvatați din soluție trec în rețeaua cristalină, energia implicată fiind tocmai entalpia de dizolvare cu semn schimbat $-\Delta H_d$.

Conform principiului conservării energiei:

$$\Delta H_r + \Delta H_{Sa-S} - \Delta H_d = 0, \tag{1.11}$$

de unde:

$$\Delta H_{Sa-S} = \Delta H_d - \Delta H_r. \tag{1.12}$$

Valorile entalpiilor de solvatare astfel obținute, trecute în tabelul 1.5, scindate apoi în valorile corespunzătoare celor două specii ionice compo-

nente, au servit ca date experimentale de comparație și sînt înscrise și în ultima coloană a tabelelor 1.1. și 1.2.
Tabelul 1.5 cuprinde și valorile energiilor de rețea și ale entalpiilor de dizolvare experimentale.

Tabelul 1.5

Energii de rețea, entalpii de dizolvare și entalpii de hidratare experimentale

Sarea	ΔH_{S_a-S} (kcal/mol)	ΔH_r (kcal/mol)	ΔH_d (kcal/mol)
LiF	−245,2	+246,3	+1,1
NaF	−217,8	+217,9	+0,1
KF	−197,8	+193,6	−4,2
RbF	−192,7	+186,4	−6,3
CsF	−178,8	+177,9	−0,9
LiCl	−211,2	+201,2	
NaCl	−183,8	+184,7	+0,9
KCl	−163,8	+167,9	+4,1
RbCl	−158,7	+162	
CsCl	−152,9	+154,9	
LiBr	−204,7	+191,1	
NaBr	−177,3	+177,1	−0,2
KBr	−157,3	+162,1	+4,8
RbBr	−152,2	+157,4	+5,2
CsBr	−146,4	+148,8	
LiI	−194,9	+177,5	
NaI	−167,5	+164	
KI	−147,5	+152,4	+4,9
RbI	−142,4	+148,6	+6,2
CsI	−136,6	+144,5	+7,9

1.1.3. MODELE CARE IAU ÎN CONSIDERARE STRUCTURA SOLVENTULUI

1.1.3.1. STRUCTURA APEI

S-a acreditat de mult ideea și, recent, a fost confirmată prin calcule mecanic-cuantice, că molecula de apă poate să fie reprezentată de atomul de oxigen situat în centrul unui tetraedru regulat care are protonii la două dintre vîrfurile sale, iar cele două perechi de electroni neparticipanți în orbitali, dirijați către celelalte două vîrfuri (fig. 1.6). Repulsia dintre atomii de hidrogen conduce la un unghi de valență de 105° în loc de 109°28′ cît prevede teoria pentru tetraedrul regulat. În molecula de apă, centrul sarcinilor negative nu coincide cu centrul sarcinilor pozitive și acesta posedă un moment de dipol permanent de $1{,}87 \cdot 10^{-18}$ ues c.g.s. (1,87 debye) în fază gazoasă; valorile sînt mai mari cînd moleculele de apă sînt asociate. Dubletele electronice

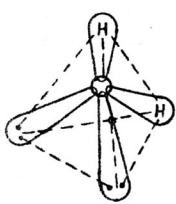


Fig. 1.6. Distribuția de sarcină în molecula de apă.

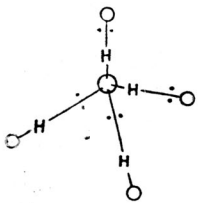


Fig. 1.7. Legături de hidrogen între molecule de apă.

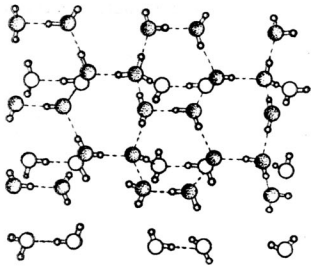


Fig. 1.8. Structura gheții.

libere au o consecință importantă: formarea asociatelor moleculare prin interacțiuni speciale avînd energia de 4—6 kcal · mol^{-1}, cunoscute ca legături de hidrogen (fig. 1.7).

Natura mecanic-cuantică a legăturii de hidrogen a fost, de asemenea, recent stabilită prin calcule. Astfel, gheața are particularități structurale — indicate în figura 1.8 — determinate de proprietățile legăturii de hidrogen, în special de coordinarea tetraedrică și de tendința protonului de a se găsi exact sau aproximativ exact pe linia centrelor O—O.

Alte trăsături importante ale legăturii de hidrogen, puse în evidență tot de calcule mecano-cuantice, includ sensibilitatea extraordinară a energiei sale de legătură la schimbări de geometrie și transferul unei fracțiuni de sarcină electronică de la molecula donor de electron (baza) către partenerul său acceptor de electron (acidul).

Un succes de semnalat este a lui B j e r r u m care a presupus ca o bază de calcul pentru energia de rețea a gheței o interacțiune de tip coulombian între sarcinile pozitive și negative situate într-un model tetraedric al moleculei de apă, obținînd un perfect acord cu experiența.

Demne de menționat sînt și lucrările lui P o p l e care arată că un grad mediu de deformare a unei astfel de legături coulombiene ar putea fi calculat prin metode de mecanică statistică, cu rezultate care par să explice bine atît densitatea cît și dependența de temperatură a constantei dielectrice a apei. Dovezi experimentale, spectroscopice (spectre de absorbție în infraroșu, asociate cu spectre R a m a n), au demonstrat existența legăturii de hidrogen atît în apa în stare solidă cît și lichidă, dar evident mai slabă în starea lichidă.

La aceleași concluzii au condus și studiile cu raze X care indică pentru distanța O—O în gheață o valoare egală cu 2,76 Å, în timp ce în apă, cea mai mică distanță ar fi cuprinsă între 2,8 și 2,9 Å.

În afară de moleculele care fac parte din asociate, există o fracțiune sub formă de molecule neasociate care se mișcă liber în regiunile interstițiale. F r a n k a arătat că o moleculă de apă poate fi liberă într-o poziție interstițială, la un moment dat, pentru ca în momentul următor să devină un element constitutiv al rețelei, demonstrînd existența unui interschimb continuu între cele două categorii de molecule.

1.1.3.2. STRUCTURA APEI ÎN APROPIEREA UNUI ION

Cîmpul electric de simetrie sferică al ionului este capabil să extragă moleculele dipolare de apă din grupările ordonate structural şi să le orienteze în jurul său.

Asimilînd ionii cu sarcini punctiforme şi moleculele de solvent cu dipoli electrici, se poate afirma că forţele ion-dipol constituie forţele de bază ale interacţiunii ion-solvent. Datorită acestor forţe, un număr oarecare de molecule de apă, din vecinătatea ionului, sînt orientate şi imobilizate în cîmpul ionic, mişcîndu-se solidar cu ionul şi constituind stratul primar de solvatare (fig. 1.9). La o distanţă suficient de mare, influenţa cîmpului electric este neglijabilă, apa păstrîndu-şi structura nealterată (regiune de volum a solventului). Între stratul primar de solvatare A şi regiunea de volum a soluţiei, C, există o zonă cu o structură intermediară B, în care operează, pe de o parte, ionul care tinde să orienteze moleculele de apă în cîmpul său şi, pe de altă parte, asociatele de molecule de solvent care tind să menţină aranjamentul tetraedric al moleculelor de apă. Această zonă ce constituie stratul secundar de solvatare, spre deosebire de zona ce constituie stratul primar, nu este strict delimitată (fig. 1.10), ambele zone intervenind însă în evaluarea entalpiei libere de solvatare.

1.1.3.3. MODELUL ION-DIPOL

Primul model de interacţiune ion-dipol a fost elaborat de B e r n a l şi F o w l e r (1933).

Energia liberă de solvatare ΔG_{I-S} însoţeşte transferul ionului izolat, din fază gazoasă (gaz ionic foarte diluat) în solvent. Variaţia entropiei de solvatare ΔS_{I-S}, asociată, este pusă pe seama modificării numărului de grade de libertate (de translaţie, rotaţie şi de vibraţie) cauzată de extragerea moleculelor de apă din asociatele tetraedrice de molecule şi orientarea lor în cîmpul ionic. Fenomenul se caracterizează şi printr-o entalpie de solvatare, ΔH_{I-S}. Pentru evaluarea lui ΔH_{I-S} să considerăm

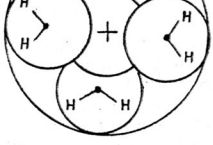


Fig. 1.9. Ionul, înconjurat de un înveliş de hidratare alcătuit din molecule de apă orientate.

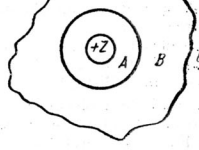


Fig. 1.10. Învelişuri de solvatare ale unui ion.

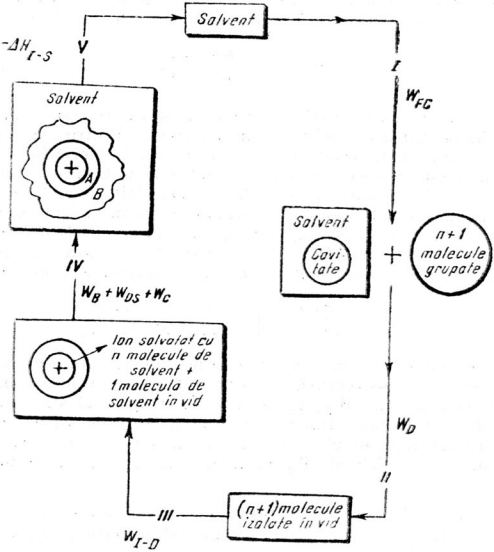


Fig. 1.11. Transformare ciclică imaginată pentru separarea diverselor contribuții ale interacțiunii ion-solvent.

procesul ciclic propus de E l e y și E v a n s și schițat în figura 1.11 și care presupune separarea diferitelor contribuții ale interacțiunii ion-solvent, cum ar fi : interacțiunea dintre ion și moleculele de solvent aflate în zona A, energia necesară pentru distrugerea structurii solventului din zona B etc. ; separarea acestor contribuții este irealizabilă practic, dar posibilă în procesul ciclic imaginar. El constă din patru etape :

I. Din volumul solventului se îndepărtează n+1 molecule de solvent și se transferă în vid; se creează o cavitate în solvent, care va fi ocupată, în final, de ionul cu cele *n* molecule de apă, din primul înveliș de solvatare. Lucrul mecanic cheltuit în această etapă, W_{FC}, este numit travaliu de formare al cavității.

II. Cele $n + 1$ molecule de solvent trebuie să se orienteze în jurul ionului, în vid și de aceea se vor detașa, în prealabil, din grupare sub formă de molecule individuale. Acest proces va implica un travaliu de disociere, W_D.

III. Formarea stratului primar de solvatare în urma interacțiunilor ion-dipol. Energia de interacțiune ion-dipol este dată de expresia $-\frac{z_i e_0 \mu_s}{(r_i+r_s)^2}$, unde μ_s este momentul dipolar al moleculei de solvent

avînd raza r_s. Fiind vorba de n molecule de solvent, ea se înmulțește cu n și dacă se referă la 1 mol de ioni, și cu $\mathcal{N}$, rezultînd:

$$W_{I-D} = -\frac{\mathcal{N} n z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2}. \tag{1.13}$$

IV. Ionul, împreună cu învelișul primar de solvatare, este transferat din vid în cavitatea din solvent anterior creată. Pentru evaluarea travaliului implicat în această etapă se face apel la teoria lui Born: ionul solvatat este descărcat în vid, apoi introdus în cavitatea din solvent și reîncărcat la valoarea sa normală $+z = z_i e_0$. Atît procesul de descărcare în vid cît și cel de încărcare în soluție se referă la ionul solvatat și în consecință, raza cristalografică r_i care intervine în expresia Born, dedusă anterior (ec. 1.10), va fi înlocuită cu raza ionului solvatat, adică $r_i + 2r_s$. Contribuția molară de încărcare Born, W_B va fi:

$$W_B = -\frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\cdot\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{1.14}$$

Introducerea ionului cu învelișul său primar de solvatare în cavitate va influența structura solventului înconjurător și se va forma învelișul de solvatare secundar; fie W_{DS} travaliul de distrugere al structurii apei în învelișul B de solvatare. Din cele $n + 1$ molecule de solvent s-au întors numai n în anturajul ionului; cea rămasă în vid, este readusă în solvent pentru completarea ciclului; W_C va fi travaliul de condensare molar corespunzător.

— *V.* Închiderea ciclului se face prin revenire la starea de solvent pur, după extragerea ionului din soluție; etapa este însoțită de efectul termic $-\Delta H_{I-S}$.

Făcînd bilanțul travaliilor implicate în interacțiunile menționate se obține:

$$\Delta H_{I-S} = W_{FC} + W_D + W_{I-D} + W_B + W_{DS} + W_C \tag{1.15}$$

sau:

$$\Delta H_{I-S} = W + W_{I-D} + W_B. \tag{1.16}$$

unde:

$$W = W_{FC} + W_D + W_{DS} + W_C. \tag{1.17}$$

Înlocuind în ecuația (1.16) expresiile (1.13) și (1.14), entalpia de solvatare devine:

$$\Delta H_{I-S} = W - \frac{\mathcal{N} n z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2} - \frac{\mathcal{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]. \tag{1.18}$$

Termenul ion-dipol, W_{I-D}, poate fi evaluat fără dificultate cu condiția să se cunoască n, numărul de molecule de solvent coordinate în stratul primar, r_i raza cristalografică a ionului și r_s raza moleculei de solvent; W_B implică și cunoașterea valorii de volum D_s a constantei dielectrice a solventului.

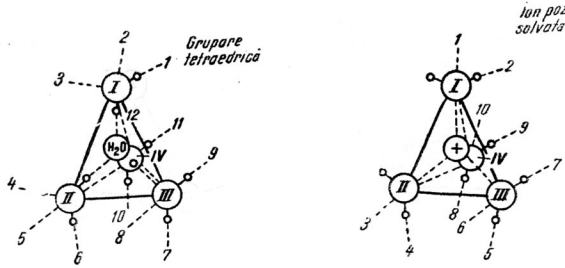


Fig. 1.12. Ion pozitiv cu patru molecule de apă. Două legături de hidrogen rupte după reorientarea moleculelor de apă.

Evaluarea termenului W este mai complicată, deoarece se compune, așa cum am văzut, din patru termeni. Să analizăm modul în care poate fi calculat fiecare termen: $W_i = W_{FC} + W_D + W_{DS} + W_C$

Termenul W_D — energia de disociere a grupării de $(n+1)$ molecule de solvent reprezintă în cazul de față lucrul necesar ruperii unor legături de hidrogen. Pentru ruperea unei singure legături sînt necesare circa 5 kcal/mol și dacă ionul este înconjurat de patru molecule de apă în configurația tetraedrică, trebuie rupte patru legături; deci $4 \times 5 = 20$ kcal/mol. Termenul W_C reprezintă căldura latentă de condensare a unui mol de apă, sensibil egală cu -10 kcal/mol. Ceilalți doi termeni W_{FC} și W_{DS} pot fi numai aproximativ evaluați.

Comparînd numărul de legături de hidrogen care se rup la scoaterea a 4+1 molecule de apă din masa de solvent (12 legături) cu numărul celor care se refac (10 legături) la introducerea ionului pozitiv înconjurat de învelișul primar de solvatare în cavitate, se constată că două legături de hidrogen se suprimă în urma hidratării ionului (fig. 1.12).

În consecință: $W_{FC} + W_{DS} = 10$ kcal/mol, iar $W = 20$ kcal/mol.

Deci, pentru ionul pozitiv, entalpia de solvatare este:

$$\Delta H_{I-S} = 20 - \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 \mu_S}{(r_i + r_S)^2} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_S)} \left[1 - \frac{1}{D_S} - \frac{T}{D_S^2}\left(\frac{\partial D_S}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (1.19)$$

În cazul hidratării ionului negativ, termenii W_D și W_C sînt identici, dar diferența dintre numărul legăturilor rupte la crearea cavității (12 legături de hidrogen) și a numărului de legături reformate (8 legături) este de patru; orientarea moleculelor de apă în jurul ionului negativ este mai puțin compatibilă cu structura apei decît în jurul ionului pozitiv (fig. 1.13). În aceste două procese combinate trebuie, deci, considerate 4 legături de hidrogen.

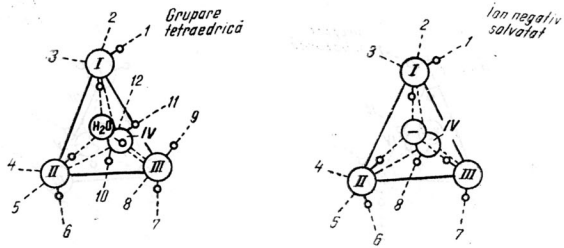


Fig. 1.13. Ion negativ cu patru molecule de apă. Patru legături de hidrogen rupte după reorientarea moleculelor de apă.

În consecință, $W_{FC} + W_{DS} = 20$ kcal/mol și $W = 30$ kcal/mol, iar entalpia de solvatare a ionului negativ este:

$$\Delta H_{I-S} = 30 - \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)}\left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]. \qquad (1.20)$$

Comparînd rezultatele calculate pe baza modelului ion-dipol (ec. 1.19 și 1.20) cu datele experimentale obținute din împărțirea căldurii de solvatare a sării KF în mod egal pentru cei doi ioni, se constată superioritatea modelului ion-dipol asupra modelului Born, concordanța dintre valorile experimentale și cele calculate fiind de $\pm 10\%$.

Dacă se consideră diferitele contribuții numerice la valoarea entalpiei de solvatare ΔH_{I-S} (tab. 1.6) se constată că termenii W_{I-D} și W_B au ponderea cea mai mare, ceea ce demonstrează că interacțiunile ion-solvent sînt în principal de natură electrostatică.

Tabelul 1.6

Valorile entalpiilor de hidratare calculate cu ecuații de tipul (1.19) și (1.20) după modelul ion-dipol

Ionul	ΔH_{I-H_2O} (kcal/mol)	Termenul W_{I-D} (kcal/mol) (Entalpia interacțiunii ion-dipol)	Termenul W_B (kcal/mol) (Entalpia de încărcare Born)
Li^+	−160,1	−130,6	−49,6
Na^+	−119,2	− 94,2	−45,0
K^+	− 90,5	− 69,9	−40,8
Rb^+	− 81,9	− 62,6	−39,3
Cs^+	− 71,8	− 54,3	−37,5
F^-	− 78,6	− 68,1	−40,5
Cl^-	− 56,8	− 50,3	−36,5
Br^-	− 51,6	− 46,2	−35,4
I^-	− 44,7	− 40,8	−33,9

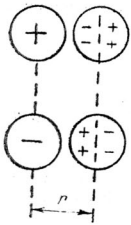


Fig. 1.14. Orientarea simetrică a cuadrupolului față de un ion pozitiv sau negativ.

O aproximație mai bună a interacțiunii ion-solvent ne-o oferă teoria lui B u c k i n g h a m (1957), care consideră molecula de apă un ansamblu de 4 sarcini egale ca mărime, deci un cuadrupol, idealizat, cîte o sarcină + q în apropierea fiecărui atom de hidrogen și 2 sarcini −q în apropierea atomului de oxigen.

Moleculele de apă, asimilate cu cuadrupoli electrici, vor ocupa pozițiile din imediata apropiere a ionului, iar dipolii vor ocupa poziții mai depărtate de ion. Pentru calculul entalpiei de solvatare ΔH_{I-S} se utilizează același ciclu de transformări (fig. 1.11) și singura deosebire intervine în etapa a 3-a, cînd se introduce energia de interacțiune ion-cuadrupol. Evaluarea acesteia, în cazul general, necesită calcule matematice laborioase, dar dacă se presupune că moleculele de apă au o orientare simetrică față de ion (fig. 1.14), calculul este mai ușor și duce, în final, la expresia:

$$E_{I-Q} = -\frac{z_i e_0 \mu_s}{r^2} \pm \frac{z_i e_0 p_s}{2r^3}. \tag{1.21}$$

Semnul plus al termenului al doilea se referă la ionul pozitiv, iar minus la **ionul negativ**; p_s este momentul cuadrupolar al moleculei de apă ($3{,}9 \cdot 10^{-26}$ u.e.s. cgs).

Dacă se consideră că patru molecule de apă înconjură ionul și dacă ne referim la un mol de ioni, ținînd seama de faptul că distanța r din expresia de sus este dată de suma razei cristalografice a ionului r_i și raza solventului r_s, adică $r = r_i + r_s$, energia de interacțiune W_{I-Q} va fi de forma:

$$W_{I-Q} = -\frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2} \pm \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 p_s}{2(r_i + r_s)^3}. \tag{1.22}$$

Introducînd pe W_{I-Q} în locul termenului W_{I-D} în ecuația generală (1.15) se obțin următoarele expresii ale entalpiilor de hidratare:

— pentru ionul pozitiv:

$$\Delta H_{I-S} = 20 - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2} + \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 p_s}{2(r_i + r_s)^3} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right]; \tag{1.23}$$

— pentru ionul negativ:

$$\Delta H_{I-S} = 30 - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 \mu_s}{(r_i + r_s)^2} - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 p_s}{2(r_i + r_s)^3} - \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_s)} \left[1 - \frac{1}{D_s} - \frac{T}{D_s^2}\left(\frac{\partial D_s}{\partial T}\right)_p\right].$$

O aproximație superioară ia în considerare și momentele dipolare induse de cîmpul ionului în molecula de solvent.

Pentru cîmpuri mici, momentul de dipol indus, μ_{ind}, este proporțional cu intensitatea cîmpului inductor $\mathcal{E}$:

$$\mu_{ind} = \alpha \mathcal{E}, \tag{1.25}$$

unde α este o constantă de proporționalitate și reprezintă polarizabilitatea de deformare. Ea este o măsură a deformării moleculei de apă, de-a-lungul axei dipolului său permanent.

Energia de interacțiune dintre un dipol și o sarcină $z_i e_0$ (sarcina ionului), care crează un cîmp $\frac{z_i e_0}{r^2}$ se calculează efectuînd integrala:

$$-\int_0^{\frac{z_i e_0}{r^2}} \mu_{\text{ind}}\, d\mathfrak{E} = -\int_0^{\frac{z_i e_0}{r^2}} \alpha \mathfrak{E} d\mathfrak{E} = -\left[\frac{\alpha \mathfrak{E}^2}{2}\right]_0^{\frac{z_i e_0}{r^2}} = -\alpha \frac{(z_i e_0)^2}{2r^4}. \tag{1.26}$$

Considerînd că fiecare ion este înconjurat de 4 molecule de apă și referindu-ne la 1 mol de ioni, termenul de interacțiune ion-dipol indus va fi:

$$W_{I-D_{\text{ind}}} = -\frac{4\mathfrak{N}\alpha(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_s)^4}. \tag{1.27}$$

Ținînd seama și de acest termen, entalpia de hidratare a ionului pozitiv și respectiv a ionului negativ va fi de forma: (de data aceasta se va înlocui indicele s cu H_2O)

$$\Delta H_{I-H_2O} = 20 - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} + \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^2} -$$

$$- \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{T}{D^2_{H_2O}}\left(\frac{\partial D_{H_2O}}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{4\mathfrak{N}\alpha(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})^4}; \tag{1.28}$$

$$\Delta H_{I-H_2O} = 30 - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 \mu_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} - \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 p_{H_2O}}{2(r_i + r_{H_2O})^2}$$

$$- \frac{\mathfrak{N}(z_i e_0)^2}{2(r_i + 2r_{H_2O})}\left[1 - \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{T}{D^2_{H_2O}}\left(\frac{\partial D_{H_2O}}{\partial T}\right)_p\right] - \frac{4\mathfrak{N}\alpha(z_i e_0)^2}{2(r_i + r_{H_2O})^4}. \tag{1.29}$$

Valabilitatea acestor ecuații teoretice se poate proba considerînd doi ioni M_i^+ și X_i^- de raze egale, dar de sarcini opuse. Diferența valorilor entalpiilor de hidratare absolute (pentru simplificarea simbolurilor nu s-a menționat în indice și H_2O):

$$\Delta H_{M^+_{i,abs}} - \Delta H_{X^-_{i,abs}}$$

se află scăzînd din ecuația (1.28) ecuația (1.29).

Rezultă:

$$\Delta H_{M^+_{i,abs}} - \Delta H_{X^-_{i,abs}} = -10 + \frac{4\mathfrak{N} z_i e_0 p_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^2} \tag{1.30}$$

În consecință, modelul ion-quadrupol poate explica nu numai faptul că ionii de mărime egală, dar încărcați cu sarcini opuse, au entalpiile de hidratare diferite, ci poate să și prevadă cantitativ modul în care aceste diferențe variază cu raza.

Rămîne să se probeze valabilitatea acestor ecuații; pentru aceasta vom face apel la entalpiile relative de hidratare ionice.

Să considerăm valorile experimentale ΔH_{HX-H_2O} ale entalpiilor de hidratare.

ΔH_{HX} este o mărime aditivă, care se compune din entalpiile de hidratare ale ionilor corespunzători:

$$\Delta H_{HX} = \Delta H_{H+} + \Delta H_{X-} \tag{1.31}$$

De fapt, ar trebui să scriem:

$$\Delta H_{HX-H_2O} = \Delta H_{H+-H_2O} + \Delta H_{X^--H_2O} \tag{1.32}$$

În mod arbitrar, se consideră că entalpia de solvatare a ionului hidrogen $\Delta H_{H+abs} = 0$. Entalpiile tuturor celorlalți ioni definite față de hidrogen se vor numi entalpii relative sau călduri relative de solvatare; pentru simplificare, în cele ce urmează nu se va mai menționa solventul.

Căldura relativă de solvatare a ionilor X^- va fi:

$$\Delta H_{X-,rel} = \Delta H_{X-,abs} + \Delta H_{H+,abs} = \Delta H_{HX} \tag{1.33}$$

Deoarece, ΔH_{HX} este o mărime accesibilă experimental, și cum

$$\Delta H_{X-,rel} = \Delta H_{HX} \tag{1.34}$$

și $\Delta H_{X-,rel}$ va fi o mărime experimentală.

Să definim căldura relativă de solvatare pentru un ion pozitiv:

$$\Delta H_{MX} = \Delta H_{M+,abs} + \Delta H_{X-,abs} \tag{1.35}$$

Din ecuația (1.33) rezultă:

$$\Delta H_{X-,abs} = \Delta H_{X-,rel} - \Delta H_{H+,abs} \tag{1.36}$$

sau:

$$\Delta H_{X-,abs} = \Delta H_{HX} - \Delta H_{H+,abs} \tag{1.37}$$

Înlocuind în relația (1.35) termenul $\Delta H_{X-,abs}$

$$\Delta H_{MX} = \Delta H_{M+,abs} + \Delta H_{HX-} - \Delta H_{H+,abs} \tag{1.38}$$

și rearanjind termenii:

$$\Delta H_{MX} - \Delta H_{HX} = \Delta H_{M+,abs} - \Delta H_{H+,abs} \tag{1.39}$$

Cum $\Delta H_{H+,abs} = 0$, căldura relativă de solvatare a ionului pozitiv devine:

$$\Delta H_{M+,rel} = \Delta H_{MX} - \Delta H_{HX} \tag{1.40}$$

și:

$$\Delta H_{M+,rel} = \Delta H_{M+,abs} - \Delta H_{H+,abs} \tag{1.41}$$

sau:

$$\Delta H_{M+,abs} = \Delta H_{M+,rel} + \Delta H_{H+,abs} \tag{1.42}$$

Cum ΔH_{MX} și ΔH_{HX} sînt mărimi determinabile experimental și $\Delta H_{M+,rel}$ va fi o mărime experimentală.

Tabelul 1.7

Entalpii de hidratare relative calculate, presupunînd că $\Delta H_{H^+,abs} = 0$

Ionul	$\Delta H_{I,rel}$ (kcal/mol)
Li^+	+136,34
Na^+	+163,68
K^+	+183,74
Rb^+	+188,80
Cs^+	+194,60
F^-	−381,50
Cl^-	−347,50
Br^-	−341,00
I^-	−331,20

În tabelul 1.7 sînt cuprinse valorile entalpiilor relative de solvatare ionice. Să confruntăm aceste date cu cele teoretice. Pentru aceasta să corelăm mai întîi entalpiile de solvatare absolute și relative pentru cele două specii ionice de dimensiuni egale și sarcini de semn opus; scăzînd din ecuația (1.42) ecuația (1.36) rezultă:

$$\Delta H_{M_i^+,abs} - \Delta H_{X_i^-,abs} = \left[\Delta H_{M_i^+,rel} - \Delta H_{X_i^-,rel}\right] + 2\Delta H_{H^+,abs} \qquad (1.43)$$

Dacă partea stîngă a egalității ar fi zero, conform cerințelor teoriei Born, cum $\Delta H_{H^+,abs}$ este o constantă ar trebui ca diferența mărimilor relative să fie constantă. În realitate, această diferență nu este constantă, fapt demonstrat de alura curbei din figura 1.15. Pe de altă parte, pe baza modelului ion-cuadrupol, s-a arătat că:

$$\Delta H_{M_i^+,abs} - \Delta H_{X_i^-,abs} = -10 + \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^3} \qquad (1.30)$$

Înlocuind această expresie în ecuația (1.43) și rearanjînd termenii se obține:

$$\left[\Delta H_{M_i^+,rel} - \Delta H_{X_i^-,rel}\right] = -2\Delta H_{H^+,abs} - 10 + \frac{4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}}{(r_i + r_{H_2O})^3}, \qquad (1.44)$$

ceea ce arată că reprezentarea grafică a valorilor experimentale ale diferențelor entalpiilor relative de solvatare a unor ioni de egală dimensiune, dar avînd sarcini de semn opus, în funcție de $(r_i + r_{H_2O})^{-3}$ trebuie să conducă la o dreaptă cu panta $4\mathfrak{N}z_i e_0 p_{H_2O}$. În figura 1.16 se confirmă acest lucru, atunci cînd raza ionică nu depășește 1,3 Å.

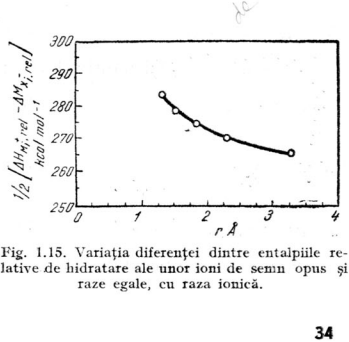


Fig. 1.15. Variația diferenței dintre entalpiile relative de hidratare ale unor ioni de semn opus și raze egale, cu raza ionică.

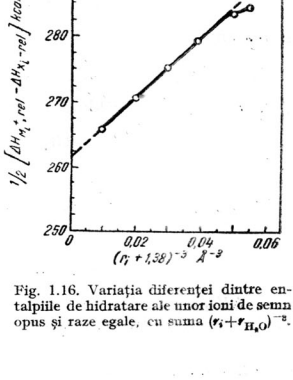


Fig. 1.16. Variația diferenței dintre entalpiile de hidratare ale unor ioni de semn opus și raze egale, cu suma $(r_i + r_{H_2O})^{-3}$.

Panta teoretică 1078 kcal · moli^{-1} Å^3 este în bună concordanță cu cea experimentală 909 kcal · moli^{-1} Å^3.

Pornind de la linearitatea diferenței $[\Delta H_{M_i^+,rel} - \Delta H_{X_i^-,rel}]$ în funcție de $(r_i + r_{H_2O})^{-3}$ (probată experimental), Halliwell și Nyburg în 1963 utilizînd ecuația (1.44) au extrapolat valorile diferenței entalpiilor relative de hidratare pentru rază infinită $(r_i + r_{H_2O})^{-3} \to 0$ și din valoarea ordonatei la origine, egală cu 522 kcal · moli^{-1} $(= -2\Delta H_{H^+,abs} - 10)$ au calculat entalpia de hidratare a protonului $\Delta H_{H^+,abs} = -266$ kcal · moli^{-1}. Cu ajutorul acestei valori semiabsolute s-au putut obține entalpiile de hidratare ale ionilor individuali, pe baze mult mai bune ca anterior. Astfel, din entalpiile de hidratare experimentale ale compușilor HX s-au obținut entalpiile individuale de hidratare pentru ioni X^-, care la rîndul lor au putut fi folosite la găsirea valorilor entalpiilor de hidratare ale cationilor M^+, pornind de la date experimentale MX.

Valorile astfel obținute încrise în penultima coloană a tabelului 1.8 sînt comparate cu cele calculate pe baza ecuațiilor teoretice (1.28) și (1.29); diferențele nu depășesc 5%.

Tabelul 1.8

Compararea valorilor entalpiilor ΔH_{I-H_2O} calculate cu ecuțiile (1.28) și (1.29) cu valorile experimentale, în kcal/mol.

Ion	Termenul				Total*	Experimental	Abaterea, %
	BORN	Ion-dipol	Ion-cuadrupol	Ion-dipol indus			
Li^+	−49,6	−130,5	+69,5	−62,4	−153,0	−129,7	−18
Na^+	−45,0	− 94,2	+42,6	−32,7	−109,3	−102,3	− 6,8
K^+	−40,8	− 69,7	+27,1	−19,2	− 82,6	− 83,3	− 0,4
Rb^+	−39,3	− 62,6	+23,1	−14,6	− 73,4	− 77,2	+ 5
Cs^+	−37,5	− 54,3	+18,7	−10,5	− 63,6	− 71,4	+11
F^-	−40,5	− 68,1	−26,2	−16,5	−121,3	−115,5	− 5
Cl^-	−36,5	− 50,3	−16,6	− 9,4	− 82,8	− 81,5	− 2
Br^-	−35,4	− 46,2	−14,6	− 7,9	− 74,1	− 75,0	+ 1,2
I^-	−33,9	− 40,8	−12,2	− 6,4	− 63,3	− 65,2	+ 3

* S-au inclus și termenii liberi W.

Toate considerațiile teoretice referitoare la ΔH_{I-S} s-au referit exclusiv la metale alcaline și halogeni, modelul ion-cuadrupol fiind în acest caz în bună concordanță cu experiența. Extinderea ecuațiilor la ioni de valență superioară introduce elemente de complexitate ce trebuie abordate cu ajutorul unor ipoteze suplimentare.

1.1.4. NUMERE DE SOLVATARE

Numărul de molecule de solvent care se grupează în jurul unui ion reprezintă *numărul de solvatare*. Din punct de vedere matematic, forțele electrostatice ce derivă dintr-un ion se anulează la infinit, dar în realitate efectul lor este neglijabil la distanțe mult mai mici, și anume de ordinul zecilor de Ångstrom.

Determinarea numărului de solvatare se dovedește a fi extrem de dificilă, avînd în vedere discrepanțele dintre datele experimentale atribuite aceluiași ion, obținute prin diferite metode. Astfel pentru ionul Na^+ sînt menționate următoarele valori: 1; 2; 2,5; 4,5; 6,7; 16,9; 44,5; 71.

Pentru evitarea confuziilor, B o c k r i s și C o n w a y, în 1954, fac distincție între stratul primar și secundar de solvatare; cel dintîi include moleculele de solvent puternic legate de ion și care se mișcă solidar cu ionul, iar cel de-al doilea, moleculele de solvent aflate într-o stare intermediară între cele din sfera primară și faza de volum a solventului.

Pentru multe procese electrochimice este importantă cunoașterea numărului de solvatare primar, N_s; cînd solventul este apa, se utilizează și simbolul N_h, număr de hidratare primar.

În continuare vor fi prezentate numai metode ce permit determinarea numărului de solvatare primar, deși chiar și în acest caz, se obțin valori destul de diferite, în funcție de metoda utilizată.

În *metoda* lui *U l i c h*, formarea stratului primar de hidratare ar fi similară cu înghețarea apei. Această concepție a fost acceptată de mai mulți autori. E l e y și E v a n s, de exemplu, compară stratul de solvent cu un iceberg microscopic format în jurul particulei dizolvate. Deoarece, descreșterea entropiei la înghețarea apei este de 6 cal/mol · grad, numărul de hidratare va fi:

$$N_h = -\frac{\Delta S_h^\circ}{6}. \tag{1.45}$$

Entropia standard de solvatare ΔS_h° se definește ca diferența dintre entropia unui ion în soluție și în vid:

$$\Delta S_h^\circ = S_s^\circ - S_v^\circ. \tag{1.46}$$

Experimental se poate obține numai entropia de solvatare totală a unui ansamblu de ioni.

Pentru a calcula entropiile de solvatare ale ionilor componenți trebuiesc făcute aceleași presupuneri ca pentru calculul entalpiilor ionice de solvatare.

În tabelul 1.9 se dau valorile entropiilor de hidratare ionice obținute de E l e y și E v a n s.

T a b e l u l 1.9

Entropii de hidratare ionice

Ion	r(Å)	$-\Delta S_h$ (cal/ion g °C)	Ion	r(Å)	$-\Delta S_h$ (cal/ion g °C)
Li^+	0,86	34,7	Al^{3+}	0,57	104,1
Na^+	0,98	28,3	F^-	1,33	35,2
K^+	1,33	21,8	Cl^-	1,81	24,2
Cd^{2+}	0,99	63,8	Br^-	1,96	15,4
Fe^{2+}	0,80	69,7	I^-	2,20	8,8

O altă metodă de determinare a numărului primar de solvatare, numită *metoda mobilității* se bazează pe valabilitatea legii lui S t o k e s în descrierea forței de viscozitate care se opune mișcării ionului solvatat de

rază r, într-un mediu de viscozitate η cu o viteză v sub acțiunea unui cîmp electric exterior $\mathcal{E}$. În stare staționară forța electrică este egală cu forța hidrodinamică vîscoasă:

$$z_i e_0 \mathcal{E} = 6\pi\eta r v. \tag{1.47}$$

Pentru un cîmp $\mathcal{E}$ egal cu unitatea, viteza ionului devine egală cu mobilitatea $u = v/\mathcal{E}$, iar raza ionului solvatat poate fi calculată cu ecuația:

$$r = \frac{z_i e_0}{6\pi\eta u}. \tag{1.48}$$

Numărul de solvatare N_s se află în continuare pe baza unor considerente geometrice, după cum urmează:

Din volumul ionului solvatat, asimilat cu o particulă sferică, se scade volumul sferei reprezentată de ionul de rază cristalografică r_i. Volumul rămas, considerat în întregime ocupat de moleculele de solvent de rază r_s, se împarte la volumul unei molecule de solvent:

Rezultă:

$$N_s = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi r_i^3}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}. \tag{1.49}$$

sau după simplificare:

$$N_s = \frac{r^3 - r_i^3}{r_s^3}. \tag{1.50}$$

Numărul de solvatare mai poate fi determinat din măsurători de compresibilitate ale solventului și ale soluției. Astfel, compresibilitatea unei soluții ionice este mai mică decît a solventului pur din cauza incompresibilității stratului primar de solvatare; efectul atractiv al cîmpului electric este similar cu o comprimare a moleculelor de solvent din jurul ionului. Fenomenul este cunoscut sub numele de *electrostricțiune*.

Numărul de solvatare se obține făcînd raportul compresibilităților soluției și al solventului pur. Determinarea experimentală a compresibilităților se poate face prin diferite metode. Dintre acestea menționăm *metoda ultrasunetelor*. Viteza de propagare a undelor ultrasonore depinde de compresibilitatea mediului traversat.

Spre deosebire de metoda mobilității, metoda compresibilității nu oferă decît posibilitatea obținerii de valori corespunzătoare ansamblului de ioni pozitivi și negativi, din care este alcătuită sarea.

Avînd determinate compresibilitățile și presupunînd că compresibilitatea stratului primar de hidratare este zero și că ionii I^- și Br^- sînt complet lipsiți de stratul primar de hidratare, P a s s y n s k y calculează numerele de hidratare primare pentru mai mulți ioni.

În tabelul 1.10 sînt prezentate numerele de hidratare primare obținute prin cele trei metode menționate, iar în ultimul rînd sînt incluse cele mai probabile valori calculate luînd în considerare alte două metode independente. Rezultatele obținute, departe de a fi uniforme, indică diminuarea numerelor de hidratare cu raza ionului și creșterea lor cu sarcina ionului.

Numerele de hidratare primare ale unor ioni, după diferite metode

Ion	Mobilităţi ionice		Entropii de hidratare după	Compresibilităţi după	Valorile cele mai probabile
	Ulich	Eucken	Ulich	Passynsky	
H_3O^+			5	1–2	
Li^+	3,5–7	6,0	5	5–6	5±1
Na^+	2–4	3,1	4	6–7	4±1
K^+		1,5	3	6–7	3±2
Rb^+		1,8	3		
Cs^+			2		
Mg^{2+}	10,5–13	14	13	16	
Ca^{2+}	7,5–10,5	11,8	10		
Al^{3+}			21		
F^-			5	2	4±1
Cl^-		0,9	3	0–1	2±1
Br^-		0,6	2		2±1
I^-		0,2	1	0	1±1

Trebuie să se menţioneze că numărul primar de solvatare este cel mult egal cu numărul de coordinare, *n*, reprezentat de totalitatea moleculelor de solvent ce ar trebui să se mişte solidar cu ionul pe baza unor considerente de ordin geometric. În cazul modelelor structurale (ion-dipol, ion-cuadrupol) s-a presupus că numărul primar de hidratare este egal cu numărul de coordinare. Energetica procesului de solvatare a electroliţilor în solvenţi neapoşi a fost puţin studiată şi metode teoretice pentru calculul entalpiei libere de solvatare pentru ioni individuali, în cazul soluţiilor neapoase, nu au fost încă elaborate. Încercări de a aplica metode similare cu cele utilizate la calculul entalpiilor de hidratare pentru ioni individuali au condus la valori incompatibile cu entalpiile experimentale. Folosind însă metode semiempirice, aparţinînd lui Mişcenko şi Izmailov s-au obţinut din entalpii de solvatare globale, valorile corespunzătoare ionilor componenţi.

Metoda lui Mişcenko se bazează pe presupunerea că, în toţi solvenţii, anionii sînt mai puternic solvataţi decît cationii de aceeaşi rază şi valenţă. Aceasta este principiul constanţei raportului dintre entalpiile libere de solvatare sau dintre căldurile de solvatare ale anionilor şi cationilor, pentru toţi solvenţii, dat de Mişcenko. Capacitatea hidrofilă mai mare a anionilor se bazează pe structura asimetrică a moleculelor de apă şi presupunerea lui Mişcenko se verifică numai pentru solvenţii a căror molecule au o structură similară cu cea a moleculelor de apă.

Metoda lui Izmailov bazată pe descreşterea entalpiei libere de solvatare cu creşterea razei ionice stabilită experimental, pare a fi mai plauzibilă; în cazul soluţiilor neapoase, ambele metode conduc totuşi la valori empirice apropiate, pentru entalpiile libere de solvatare şi căldurile de solvatare ionice.

Datele din tabelul 1.11 arată că entalpiile de solvatare şi în special entalpiile libere de solvatare depind în măsură neînsemnată de natura solventului, deşi constantele dielectrice diferă sensibil. De aceea, Izmailov, ajunge la concluzia că procesul de solvatare trebuie să ia în considerare alţi factori decît cei utilizaţi în metodele existente bazate pe modelele menţionate.

Tabelul 1.11

Călduri și entalpii libere de solvatare ale unor ioni, în kcal/mol

Solvent	Călduri și entalpii libere de solvatare	Raze ionice (Å)										
		Ag^+	Br^-	Cd^{2+}	Cl^-	Cs^+	H^+	I^-	K^+	Li^+	Na^+	Zn^{2+}
		1,13	1,96	0,99	1,81	1,65	0,00	2,20	1,33	0,68	0,98	0,83
H_2O	$-\Delta H_s$ (I)	—	77,0	—	88	—	—	66,0	78,0	125,0	98,0	—
	$-\Delta G_s$ (I)	—	71,0	—	76,1	—	—	62,0	75,4	115,0	93,0	—
	$-\Delta G_s$ (II)	112,0	68,0	430,4	74,0	64,0	258,0	59,4	78,0	117,0	96,0	492,0
NH_3(l)	$-\Delta G_s$ (II)	132	62,0	546	65,5	65,5	281,0	57,0	79,4	124,0	99,0	536,0
CH_3-OH	$-\Delta H_s$ (I)	—	79,0	—	84,0	—	—	70,0	—	127,0	100,0	—
	$-\Delta G_s$ (I)	—	69,4	—	73,4	—	—	61,8	73,6	114,0	90,7	—
	$-\Delta G_s$ (II)	108,0	67,0	417,0	71,0	60,4	253,0	59,6	76,0	116,0	93,0	481,0
C_2H_5-OH	$-\Delta H_s$ (I)	—	78,0	—	90,0	—	—	69,0	79,0	127,0	99,0	—
	$-\Delta G_s$ (I)	—	86,1	—	72,2	—	—	60,0	71,7	112,0	88,4	—
	$-\Delta G_s$ (II)	108,0	66,2	413,0	71,3	—	252,0	58,5	73,2	115,0	90,0	473,5
HCOOH	$-\Delta G_s$ (II)	120,8	—	410,4	78,3	65,0	246,0	—	73,9	116,0	99,5	488,3

(I) Miścenko; (II) Izmailov.

1.2. INTERACȚIUNILE ION-ION DIN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI

1.2.1. INTRODUCERE

În soluții de electroliți au loc atît interacțiuni ion-solvent cît și interacțiuni ion-ion.

Dintre acestea predomină interacțiunile ion-ion și constituie cauza principală a anomaliilor de comportare a soluțiilor de electroliți tari.

Ignorarea interacțiunilor ion-ion a constituit una din deficiențele teoriei lui Arrhenius, care a ajuns la concluzia că soluțiile de electroliți sînt sisteme ideale, în care ionii se distribuie dezordonat. Această imagine ar conduce la un factor de activitate egal cu unitatea, indiferent de compoziția soluției, în totală contradicție cu datele experimentale.

Un punct de vedere opus acestuia a fost formulat de Ghosh (1918—1920), care consideră ionii distribuiți și în soluție în aceeași ordine strictă în care ei se găsesc în rețeaua cristalină. Diferențele ce apar s-ar datora în principal faptului că distanțele interionice sînt mai mari în soluție decît în cristal. Procesul de dizolvare ar conduce doar la o afînare a rețelei, spațiile dintre ioni s-ar umple cu molecule de solvent și forțele interionice ar slăbi, ca rezultat al creșterii constantei dielectrice și al distanței dintre ioni.

Studii referitoare la structura soluțiilor efectuate cu raze X și alte tehnici corespunzătoare infirmă modelul lui Ghosh a cărui deficiență principală se datorește faptului că ignoră existența și rolul agitației termice în perturbarea distribuției ordonate de tip rețea a ionilor.

Teoria modernă a soluțiilor de electroliți a cărui postulat de bază a fost formulat de Debye și Hückel în 1923, acceptă ideea lui Ghosh a distribuției ionilor în soluție ca în cristal, dar arată că datorită agitației termice ionii sînt distribuiți sferic în jurul unui ion central.

Considerînd că tipul principal de mișcare în soluție este translația, nu vibrația ca în cristal, sfera ce înconjură ionul central, numită *atmosferă ionică* sau *nor ionic* nu poate să conțină întotdeauna aceiași ioni; ionii diverselor sfere își schimbă neîncetat locul unii cu alții. Se acceptă deci o distribuție ordonată, de natură statistică, fiecare ion central la rîndul său poate intra în alcătuirea atmosferei ionice a unui alt ion. Existența atmosferei ionice face posibilă conform teoriei Debye-Hückel, distingerea soluțiilor reale de electroliți de cele ideale.

Este cunoscut faptul că soluțiile reale diferă de cele ideale prin prezența unei energii adiționale de interacțiune între particulele sale constitutive. Avînd calculată această energie se vor putea înțelege mai bine proprietățile termodinamice ale electroliților.

Este firesc să reamintim faptul că energia de interacțiune ion-ion are un rol important și în studiul proprietăților cinetice ale ionilor, de exemplu în studiul conductanței electrice a electroliților, ce va forma obiectul unui alt capitol.

După această scurtă incursiune în teoria statistică a electroliților se va dezvolta teoria lui Debye și Hückel referitoare la soluții diluate de electroliți tari.

CALCULUL ENERGIEI DE INTERACȚIUNE ION-ION ȘI AL COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE

Energia asociată atmosferei ionice este de natură electrică și prin urmare trebuie să fie funcție de densitatea de sarcină și de potențialul produs, de atmosfera ionică.

Cum atmosfera ionică este o formație statistică se face abstracție de distribuția discretă a sarcinilor și se utilizează ecuația lui Poisson ce corelează densitatea de sarcină medie ρ cu valoarea corespunzătoare potențialului ψ:

$$\nabla^2\psi = -\frac{4\pi}{D}\rho, \tag{1.51}$$

în care: D este constanta dielectrică;

∇^2 = operatorul laplacian, care exprimat în coordonate rectangulare este de forma:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{1.52}$$

Pentru găsirea celor două mărimi necunoscute ρ și ψ din ecuația lui Poisson este necesară încă o ecuație, care a fost dedusă de Debye și Hückel în felul următor:

Se consideră V, volumul soluției; pe unitatea de volum se vor găsi $N_1, N_2 \ldots N_i$ ioni, de sarcină electrică $z_1\epsilon_0, z_2\epsilon_0 \ldots z_i\epsilon_0 \ldots$
Ținînd seama de condiția de electroneutralitate:

$$\sum_i N_i\epsilon_0 z_i = 0 \quad \text{și} \quad \sum_i N_i z_i = 0. \tag{1.53}$$

Legea electroneutralității este valabilă nu numai pentru o soluție ca un întreg ci și pentru orice element de volum suficient de mare față de dimensiunea ionului. Dacă volumul considerat al soluției este egal cu unitatea atunci:

$$\sum_i n_i\epsilon_0 z_i = 0 \quad \text{și} \quad \sum_i n_i z_i = 0, \tag{1.54}$$

unde n_i este numărul de ioni din specia i pe unitatea de volum. Sarcina unui element de volum oarecare dV situat în apropierea ionului central și mișcîndu-se solidar cu ionul va fi însă diferită de zero, datorită prezenței atmosferei ionice.

Dacă ionul central sau ionul de referință, situat în originea unui sistem de coordonate este încărcat pozitiv, elementul de volum dV va avea un exces de sarcină negativă (fig. 1.17). Presupunînd că *legea Boltzmann* se aplică și în cazul distribuției ionilor în soluție și că forțele care se exercită între ioni sînt

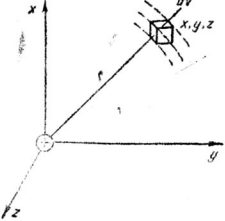


Fig. 1.17. Formarea atmosferei ionice.

de natură electrostatică, dn_- numărul de ioni negativi din elementul de volum dV este dată de expresia:

$$dn_- = n_- \exp(e_0 z_- \psi/kT) \cdot dV \tag{1.55}$$

și dn_+, numărul ionilor pozitivi:

$$dn_+ = n_+ \exp(-e_0 z_+ \psi/kT) \cdot dV \tag{1.56}$$

unde n_- și n_+ reprezintă numărul total de ioni negativi și respectiv pozitivi în unitatea de volum a soluției, k constanta lui Boltzmann și T temperatura absolută.

Densitatea de sarcină, adică sarcina pe unitatea de volum în elementul de volum dat, va fi:

$$\rho = \frac{e_0(z_+ dn_+ - z_- dn_-)}{dV}, \tag{1.57}$$

în care înlocuind pe dn_+ și dn_- rezultă:

$$\rho = e_0[z_+ n_+ \exp(-e_0 z_+ \psi/kT) - z_- n_- \exp(e_0 z_- \psi/kT)]. \tag{1.58}$$

Ținînd seama de faptul că în soluție există specii ionice diferite și atribuind lui z_i semnul corespunzător sarcinei ionice, se poate scrie:

$$\rho = e_0 \sum_i z_i n_i \exp(-e_0 z_i \psi/kT). \tag{1.59}$$

Substituind valoarea lui ρ în ecuația lui Poisson se obține:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{D} e_0 \sum_i z_i n_i \exp(-e_0 z_i \psi/kT). \tag{1.60}$$

În această formă generală, ecuația se rezolvă greu. Pentru soluționarea ei, Debye și Hückel fac presupunerea că energia de interacțiune electrostatică este mult mai mică decît energia termică, $e_0 z_i \psi \ll kT$.

Dezvoltînd exponențiala în serie și reținînd numai primii doi termeni din dezvoltare, densitatea ρ devine:

$$\rho = e_0 \sum_i z_i n_i - \frac{e_0^2 \psi}{kT} \sum_i z_i^2 n_i. \tag{1.61}$$

Ținînd seama de condiția de electroneutralitate $\sum_i e_0 z_i n_i = 0$, densitatea ρ ia forma:

$$\rho = -\frac{e_0^2 \psi}{kT} \sum_i z_i^2 n_i \tag{1.62}$$

și în consecință:

$$\nabla^2 \psi = \frac{4\pi e_0^2}{DkT} \psi \sum_i n_i z_i^2 \tag{1.63}$$

Introducînd o nouă variabilă χ definită prin:

$$\chi = \left(\frac{4\pi e_0^2}{DkT} \sum_i n_i z_i^2\right)^{1/2}. \tag{1.64}$$

se obține:

$$\nabla^2\psi = \chi^2\psi. \tag{1.65}$$

Această cantitate χ sau mai exact $1/\chi$ are un rol important în teoria soluțiilor de electroliți așa cum vom arăta mai departe.

Transpunînd laplacianul în coordonate sferice, pentru că potențialul ψ depinde numai de r și nu și de coordonatele unghiulare θ și φ, termenii ce conțin pe $\partial\psi/\partial\theta$ și $\partial\psi/\partial\varphi$ se anulează; rezultînd:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r}\right) = \chi^2\psi, \tag{1.66}$$

r fiind distanța de la ionul central pînă în punctul în care se determină potențialul ψ.

Soluția generală a acestei ecuații diferențiale este:

$$\psi = A\frac{\exp(-\chi r)}{r} + A'\frac{\exp(\chi r)}{r}. \tag{1.67}$$

Constantele A și A' se determină din condițiile la limită. Astfel, cum pentru $r \to \infty$, ψ trebuie să fie zero, rezultă $A' = 0$, deoarece orice valoare finită a lui A' ar conduce la $\psi \to \infty$, atunci cînd $r \to \infty$, ceea ce este lipsit de sens fizic pentru modelul propus. Rămîne:

$$\psi = A\frac{\exp(-\chi r)}{r}. \tag{1.68}$$

Pentru a evalua constanta de integrare A în aproximația întîia a teoriei Debye—Hückel, ionii pot fi asimilați cu sarcini punctiforme. În acest caz, $r \to 0$, iar potențialul ψ în preajma ionului central se poate identifica cu potențialul ψ_i al ionului însuși adică:

$$\psi_{r\to 0} = \psi_i = \frac{e_0 z_i}{Dr}. \tag{1.69}$$

În soluția de diluție infinită, $n_i \to 0$, deci și $\chi \to 0$, iar exponențiala din ecuația (1.68), $\exp(-\chi r) \to 1$.

În consecință:

$$\psi_{r\to 0} = \psi_i = \frac{A}{r}. \tag{1.70}$$

Din compararea ultimelor două egalități rezultă:

$$A = \frac{e_0 z_i}{D}. \tag{1.71}$$

Înlocuind expresia constantei A în ecuația (1.68) se obține:

$$\psi = \frac{e_0 z_i}{Dr}\exp(-\chi r). \tag{1.72}$$

ψ este valoarea medie a potențialului în punctul r produs de atmosfera ionică și de ionul central.

Soluțiile reale sînt caracterizate de potențialul atmosferei ionice ψ_{ia} la care se ajunge folosind legea superpoziției potențialelor, ca diferența între ψ (ec. 1.72) și ψ_i (ec. 1.69)

$$\psi_{ia} = \psi - \psi_i' = \frac{e_0 z_i}{Dr}[\exp(-\chi r) - 1]. \tag{1.73}$$

Pentru a calcula energia de interacție este necesar să determinăm potențialul atmosferei ionice în punctul în care se află ionul central, adică valoarea limită a lui ψ_{ia} pentru $r \to 0$. Dezvoltînd exponențiala în serie și reținînd numai primii doi termeni din dezvoltare, rezultă:

$$\psi_{ia}{}_{r\to 0} \to \psi' = -\frac{e_0 z_i}{D}\chi \tag{1.74}$$

ψ' este valoarea potențialului produs în punctul unde se află ionul central de sarcină egală ca mărime dar opusă ca semn, situată la distanța $1/\chi$ de ionul central, numită *lungime caracteristică Debye—Hückel*. Dacă potențialul este produs nu de un ion singular ci de norul ionic ca un intreg $1/\chi$ se mai numește *rază* sau *grosime a atmosferei ionice*.

Studiind expresia lui $1/\chi$ (v. ec. 1.64)

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{DkT}{4\pi e_0^2 \sum_i n_i z_i^2}\right)^{1/2} \tag{1.75}$$

se ajunge la concluzia că este convenabil să se exprime compoziția soluției în funcție de concentrația ionică c_i, în moli/l.

Cum $n_i = \frac{c_i \mathfrak{N}}{1000}$,

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{1\,000k}{4\pi e_0^2 \mathfrak{N}}\right)^{1/2} \left(\frac{DT}{\sum_i c_i z_i^2}\right)^{1/2} \tag{1.76}$$

și, introducînd valorile numerice ale constantelor:

$$\frac{1}{\chi} = 2{,}81 \cdot 10^{-10} \left(\frac{DT}{\sum_i c_i z_i^2}\right)^{1/2} \text{cm}. \tag{1.77}$$

Constanta dielectrică a apei la temperatura de 25°C este egală cu 78,56; pentru soluții apoase, în aceste condiții de temperatură, expresia devine:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{4{,}31 \cdot 10^{-8}}{\left(\sum_i c_i z_i^2\right)^{1/2}} \text{cm}. \tag{1.78}$$

În tabelul 1.12 sînt date valorile razelor norului ionic ale cîtorva tipuri de electroliți, în soluții apoase, în funcție de concentrație. În soluții foarte diluate, $1/\chi$ este un multiplu al diametrului ionic care pentru ionii simpli ajunge la cîțiva Angstromi. Față de valorile razelor norului ionic, raza ionului este neglijabilă, adică ionii pot fi asimilați cu sarcini punctiforme.

Tabelul 1.12

Razele norului ionic (Å) *în funcție de concentrație, în apă la 25°C*

Tipul de electrolit	1—1 valent	1—2 valent	2—2 valent	1—3 valent
c_i, mol · l^{-1} 10^{-4}	304,3	175,7	152,2	124,2
10^{-3}	96,22	55,55	48,11	39,28
10^{-2}	30,43	17,57	15,22	12,42
10^{-1}	9,62	5,555	4,81	3,93

Acest lucru nu mai este valabil pentru ionii cu valență ridicată nici în soluții diluate, de concentrații m/1 000; pentru calculul potențialului ψ, raza ionică trebuie luată în considerare.

Urmează să găsim expresia energiei potențiale de interacțiune a ionilor dintr-o soluție. În teoria Debye—Hückel s-a presupus că energia de interacțiune ion-ion este de natură electrostatică. Prin urmare va putea fi definită ca energia necesară încărcării ionului central în cîmpul electric al norului ionic.

Se știe că energia de încărcare a unei particule de la sarcină zero la o sarcină q într-un cîmp electrostatic este egală cu:

$$\int_0^q \psi \mathrm{d}q = \frac{1}{C}\int_0^q q\,\mathrm{d}q = \frac{1}{2}\frac{q^2}{C} = \frac{1}{2}q\psi, \tag{1.79}$$

deoarece $q = C\psi$, unde C este capacitatea.

Înlocuind în ecuația (1.79) pe q cu sarcina ionului central $z_i e_0$ și pe ψ cu valoarea sa din ecuația (1.74) adică $\psi' = -\frac{z_i e_0}{D}\chi$ rezultă pentru energia de interacțiune între ionul central și atmosfera ionică expresia:

$$-\frac{e_0 z_i}{2}\left(\frac{e_0 z_i}{D}\chi\right) = -\frac{(e_0 z_i)^2}{2D}\chi. \tag{1.80}$$

Pentru a încărca un ion-gram de atomi la potențialul ψ' rezultă:

$$-\frac{\mathfrak{N}(e_0 z_i)^2}{2D}\chi. \tag{1.81}$$

Făcînd apel la ecuațiile termodinamice generale se va stabili legătura dintre energia de interacțiune ion-ion (ec. 1.81) și coeficientul de activitate.

Coeficientul de activitate, ca expresie cantitativă a variației proprietăților electrolitului cînd se trece de la o soluție ideală la o soluție reală, trebuie să fie funcție de energia de interacțiune dintre particule.

Soluțiile de electroliți se deosebesc de soluțiile de neelectroliți prin prezența unor forțe de interacțiune de bătaie lungă, de natură electrostatică. Acestea sînt absente în soluțiile de neelectroliți, în care se manifestă numai interacțiuni de tip dipol-dipol și dispersive, avînd o rază de acțiune mult mai redusă decît interacțiunile coulombiene.

De aceea, dacă pentru soluțiile diluate de neelectrolit, potențialul chimic μ_i este exprimat corect prin relația:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \tag{1.82}$$

unde μ_i^0 este potențialul chimic standard, iar x_i fracția molară a speciei i, în soluții de electroliți ea nu mai este valabilă. Adoptînd criteriul respectării sau nerespectării ecuației (1.82), încă înainte de apariția teoriei lui Debye și Hückel, s-au pus bazele unui mod empiric de clasificare a soluțiilor în ideale și respectiv neideale.

Pentru a face aplicabilă egalitatea (1.82) și în cazul soluțiilor neideale de electroliți, Lewis propune introducerea unui factor corectiv al concentrației, $f_{x,i}$, numit *factor* sau *coeficient de activitate* și μ_i devine:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i f' \tag{1.83}$$

Produsul $x_i f_{x,i}$, concentrația efectivă a speciei i a primit numele de *activitate* (rațională):

$$a_i = x_i f_{x,i}. \tag{1.84}$$

Evident, în soluții ideale, $a_i = x_i$, deoarece $f_{x,i} = 1$.

Ecuația (1.83) se mai poate scrie și sub forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{1.83 a}$$

sau:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_{x,i}. \tag{1.83 b}$$

Comparînd între ele ecuația (1.82) și (1.83 b) se observă că termenul $RT \ln f_{x,i}$ constituie măsura interacțiunilor coulombiene ion-ion.

Rezultă:

$$RT \ln f_{x,i} = -\frac{\mathfrak{N}(e_0 z_i)^2}{2D} \chi \tag{1.85}$$

sau:

$$kT \ln f_{x,i} = -\frac{(e_0 z_i)^2}{2D} \chi, \tag{1.86}$$

de unde:

$$\ln f_{x,i} = -\frac{(e_0 z_i)^2}{2DkT} \chi. \tag{1.87}$$

În această ecuație se introduce expresia inversului grosimii atmosferei ionice, χ, evidențiindu-se dependența acesteia de tăria ionică j, mărime introdusă empiric de L e w i s și R a n d a l l și care are un rol important în teoria soluțiilor de electroliți. Se definește ca semisuma termenilor obținuți prin înmulțirea concentrației ionilor prezenți în soluție cu pătratul valenței:

$$j = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \tag{1.88}$$

și reprezintă o măsură a intensității cîmpului electric, creeat de ioni. Inversînd ecuația (1.76) cum $k = R/N$, rezultă:

$$\chi = \left(\frac{4\pi e_0^2 \mathfrak{N}^2}{DTR \cdot 1\,000} \sum_i c_i z^2 \right)^{1/2} \tag{1.89}$$

și ținînd seama de tăria ionică (v. ec. 1.88), devine:

$$\chi = \left(\frac{8\pi e_0^2 \mathfrak{N}^2}{1\,000R} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{j}}{(DT)^{1/2}}. \tag{1.90}$$

Introducînd această expresie în ecuația (1.87) și grupînd convenabil termenii, rezultă după conversia la logaritmi zecimali:

$$\log f_{x,i} = -\frac{\mathfrak{N} z_0^3}{2{,}303 R^{3/2}} \left(\frac{2\pi}{1\,000} \right)^{1/2} \frac{z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{j}. \tag{1.91}$$

Înlocuind constantele universale $\mathcal{R}$, e_0, π și R cu valorile lor:

$$\log f_{x,i} = -1{,}823 \cdot 10^6 \frac{z_i^2}{(DT)^{3/2}} \cdot \sqrt{j}. \tag{1.92}$$

Pentru un solvent dat și o temperatură dată, ecuația ia forma generală:

$$\log f_{x,i} = -A\, z_i^2 \sqrt{j}. \tag{1.93}$$

Această ecuație care reprezintă *legea limită Debye—Hückel* sau aproximația întîia a teoriei Debye—Hückel, exprimă dependența coeficientului de activitate de tăria ionică a mediului.

Pentru că nu există nici o metodă experimentală de determinare a coeficientului de activitate al unei specii ionice, $f_{x,i}$, sub această formă ecuația Debye—Hückel nu poate fi verificată. Este posibil să se deducă ușor expresia pentru coeficientul mediu de activitate, mărime accesibilă experimental.

Trecerea la coeficientul mediu de activitate se face ținînd seama de relația de legătură dintre acesta și coeficienții ionici individuali. În cazul general al unui electrolit care disociază în ν_+ ioni pozitivi avînd valența z_+ și ν_- anioni de valență z_-, $f_\pm$ este de forma:

$$f_\pm = \left(f_+^{\nu_+} \cdot f_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}. \tag{1.94}$$

Rezultă:

$$\log f_\pm = -A z_+ z_- \sqrt{j}. \tag{1.95}$$

Pentru soluții apoase, la temperatura de 25°C, constantei A îi revine valoarea 0,509.

Înainte de a confrunta prevederile teoriei cu experiența să reamintim principalele caracteristici ale teoriei lui Debye și Hückel:

— alegerea ca referință a unui ion central în jurul căruia ionii înconjurători se asimilează cu un nor ionic, de sarcină continuă (norul nu conține sarcini discontinue, discrete);

— electrolitul este complet disociat, la orice concentrație ($\alpha = 1$). (Teoria Debye—Hückel se poate aplica și pentru $\alpha \neq 1$ dacă se determină z și se calculează concentrația ionică reală ce intervine în expresia tăriei ionice);

— pentru interacțiunile ion-ion nu sînt esențiale decît forțele coulombiene, toate celelalte interacțiuni (de dipol, de inducție, de dispersie) sînt neglijabile din cauza domeniului lor restrîns de acțiune;

— soluția se consideră destul de diluată pentru ca liniarizarea ecuației lui Boltzmann să fie valabilă;

— solventul este reprezentat de un mediu dielectric continuu, în care sînt imersați ionii; proprietățile sale sînt independente de tăria cîmpului electric.

Legea limită Debye—Hückel se verifică pentru electroliți mono-monovalenți în soluții foarte diluate (tab. 1.13). Diferențele între datele teoretice și experimentale cresc pe măsură ce crește concentrația. În cazul electroliților 2:2 valenți ($ZnSO_4$), diferențele apar chiar la concentrații foarte mici. Acest lucru poate fi bine ilustrat și prin reprezentarea grafică a logaritmului coeficientului mediu de activitate cu rădăcina pătrată a tăriei

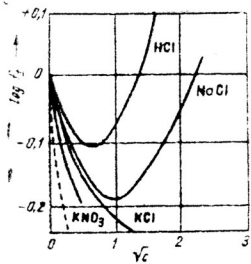


Fig. 1.18. Dependența de concentrație a coeficientului mediu de activitate al unor electroliți 1 : 1 valenți.

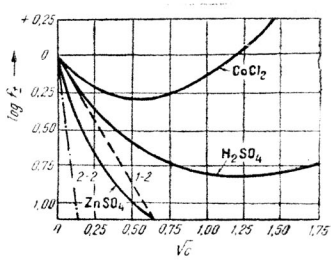


Fig. 1.19. Dependența de concentrație a coeficientului mediu de activitate al unor electroliți de valențe diferite.

Tabelul 1.13

Coeficienții de activitate pentru soluții apoase de NaCl și $ZnSO_4$, la 25°C

Concentrație (moli/l)	NaCl		$ZnSO_4$	
	$f_{\pm(exp)}$	$f_{\pm(teoretic)}$	$f_{\pm(exp)}$	$f_{\pm(teoretic)}$
0,0003	0,975	0,971	—	—
0,0005	—	—	0,780	0,863
0,001	0,965	0,954	0,700	0,812
0,002	0,952	0,946	0,608	0,745
0,01	0,906	0,840	0,387	0,517

ionice; dreptele teoretice sînt punctate ca în figurile 1.18 și 1.19. Compararea coeficienților unghiulari experimentali și teoretici pentru trei tipuri de electroliți în amestec de apă și alcool etilic la 25°C sînt prezentate în tabelul 1.14. Și în acest caz discrepanța dintre teorie și experiment devine mai mare cu creșterea forțelor de interacțiune dintre ioni adică pe măsură ce crește valența ionilor și descrește constanta dielectrică a solventului.

Tabelul 1.14

Panta dreptei log $f_{\pm}$, funcție de $\sqrt{j}$ pentru diferiți electroliți în amestecuri H_2O și C_2H_5OH, la 25°C

D	1:1		1:2		3:1	
	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.
78,8	0,50	0,50	1,40	1,08	1,52	1,51
54,0	0,89	0,89	1,74	1,76	4,00	2,65
41,0	1,31	1,32	2,74	2,65	6,10	3,98
33,8	1,90	1,80	—	—	—	—

1.2.3.1. PARAMETRUL DIMENSIONAL a

Pentru a extinde domeniul de aplicabilitate al teoriei și la soluții mai concentrate, în cea de a doua aproximație Debye—Hückel se atribuie ionilor dimensiuni finite; se renunță la ideea asimilării ionilor cu sarcini punctiforme.

De fapt, nu există nici un domeniu de concentrații în care contribuția interacțiunilor ionice la energia soluției de electrolit să fie independentă de dimensiunile ionilor, deoarece un sistem de sarcini punctiforme libere ar ajunge la echilibru numai după reunirea sarcinilor de semn contrar. Așa cum rezultă din tabelul 1.12 la electroliți de tip 1 : 1 raza norului ionic $1/\chi$ ajunge la dimensiunea ionilor ($\sim 10^{-7}$ cm) în soluții de concentrație $c_i \sim 0{,}1$ mol $\cdot$ l^{-1}. Introducerea parametrului **a**, numit *diametru efectiv al ionilor* sau *distanță minimă de apropiere*, conduce în ultimă instanță la apariția în toate ecuațiile a unui factor de forma: $1/1 + a\chi$.

Astfel:

$$\ln f_{\pm,i} = -\frac{e_0^2 z_i^2}{2DkT}\,\frac{\chi}{1 + a\chi} \tag{1.96}$$

$$\log f_{\pm,i} = -\frac{Az_i^2\sqrt{j}}{1 + Ba\sqrt{j}} \tag{1.97}$$

și în final

$$\log f_{\pm} = -\frac{A\,z_+z_-\sqrt{j}}{1 + Ba\sqrt{j}}, \tag{1.98}$$

în care

$$B = \left(\frac{8\pi e_0^2 \mathfrak{N}}{1\,000DkT}\right)^{1/2}. \tag{1.99}$$

În figura 1.20 este dată dependența, după ecuația (1.98), dintre $-\log f_{\pm}$ și $\sqrt{j}$ pentru mai multe valori ale parametrului **a**. Abaterea curbelor de la dreapta limită (**a** = 0) începe la concentrații cu atît mai mici cu cît **a** este mai mare.

Parametrul **a** depinde nu numai de natura electrolitului al cărui coeficient de activitate se calculează, dar și de natura altor electroliți prezenți în soluție, deoarece toți ionii participă la formarea atmosferei ionice. În acest sens, razele cristalografice nu pot fi utilizate pentru calcul și **a** se determină experimental. Spre deosebire de primul model, acesta conține o constantă empirică; valorile lui **a** sînt în general, de același ordin de mărime ca razele cristalografice ale ionilor, dar frecvent mai mari, uneori mai mici sau chiar negative (tab. 1.15). O serie de contradicții cu datele experimentale arată că inibuuătă-

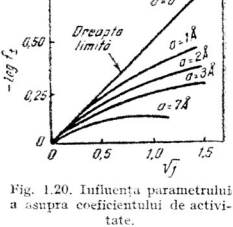


Fig. 1.20. Influența parametrului a asupra coeficientului de activitate.

Tabelul 1.15

Valorile parametrului dimensional **a**, *la concentrații mari*

Molalitate	a_{HCl} (Å)	a_{LiCl} (Å)
1	13,8	
1,4	24,5	
1,8	85,0	
2	−411,2	41,3
2,5	− 27,9	−141,9
0,3	− 14,8	− 26,4

ția teoriei prin introducerea parametrului **a** are un caracter formal iar sensul fizic al acestuia este nesigur; în ultimă analiză **a** este un parametru ajustabil experimental.

1.2.3.2. TEORIA LUI GRONWALL, LA MER ȘI SANDVED

O concordanță mai bună cu experiența a fost obținută de Gronwall, La Mer și Sandved care pleacă tot de la presupunerile făcute de Debye și Hückel, în cea de a doua aproximație, dar dau o soluție matematică mai precisă ecuației diferențiale de bază. Ei arată că dacă se iau în considerare mai mult decît doi termeni în dezvoltarea în serie a funcției exponențiale: $\exp(-e_0 z_i \psi/kT)$, atunci ecuația pentru coeficientul mediu de activitate al unui electrolit binar va fi de forma:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| e_0^2}{2DkT} \frac{\chi}{1 + a\chi} + \Sigma R_n. \qquad (1.100)$$

ΣR_n este o sumă de termeni de la trei la cinci sau șase. Reținerea mai multor termeni în dezvoltarea în serie a exponențialei s-a făcut prin renunțarea la ipoteza $e_0 z_i \ll kT$; de data aceasta se consideră energia de interacțiune dintre ioni comparabilă ca mărime cu energia termică, deși rămîne mai mică decît înainte, circumstanță ce trebuie să conducă la extinderea domeniului de aplicabilitate al teoriei. Așa cum arată datele experimentale (tab. 1.16), ecuația (1.100) permite utilizarea aceleași valori pozitive pentru diametrul mediu efectiv **a** pentru calcularea lui $f_{\pm}$, în timp ce în aproximația a doua a *teoriei Debye—Hückel*, diametrul **a** nu este constant și poate fi chiar negativ în totală contradicție cu sensul său fizic.

Dezavantajul formulei lui La Mer constă în evaluarea greoaie a sumei ΣR_n. Pentru a facilita calculele s-au întocmit tabele speciale ce conțin pe R pentru valori diferite ale lui n, **a** și χ. Trebuie să se menționeze că formula (1.100) nu permite obținerea de valori supraunitare pentru coeficientul mediu de activitate $f_{\pm}$, și este deci inaplicabilă pentru soluțiile concentrate.

Tabelul 1.16

Valorile parametrului **a** *pentru soluții de* $ZnSO_4$, *la 25°C*

c	$f_{\pm}$	**a**(Å) (ec. 1.98)	**a**(Å) (ec. 1.100)
0,0005	0,780	−11,01	3,64
0,001	0,700	− 8,22	3,68
0,002	0,608	− 5,33	3,65
0,005	0,477	− 2,33	3,64
0,01	0,387	− 0,31	3,62

În literatura de specialitate sînt semnalate cercetări referitoare la probabilitatea asocierii unor ioni cu sarcini opuse atunci cînd ei se apropie la o distanță mai mică decît cea calculată din repartiția sarcinilor în norul ionic după aproximația D e b y e—H ü c k e l. B j e r r u m a denumit ionii aflați la distanță inferioară unei distanțe minime r_m *„perechi de ioni asociați"* și a elaborat o teorie a asociației ionilor care, aplicînd legea acțiunii maselor, ocolește integrarea ecuației diferențiale (1.66) și totuși poate reda rezultatele experimentale tot așa de bine ca teoria lui G r o n w a l l, L a M e r și S a n d v e d. Parametrul **a** păstrează și în *teoria lui Bjerrum* numai valori pozitive și concordă, în cele mai multe cazuri, cu valorile calculate de G r o n w a l l, L a M e r și S a n d v e d.

Astfel, considerînd echilibrul de asociere al ionilor liberi M^+ și A^- în perechea P:

$$M^+ + A^- \rightleftharpoons \mathrm{P}. \tag{1.101}$$

Constanta de asociere K_A este:

$$K_A = \frac{a_P}{a_{M^+} \cdot a_{A^-}} \tag{1.102}$$

Deoarece θ reprezintă fracțiunea de ioni ce se găsește sub formă asociată, $\theta \cdot c$ este concentrația perechilor de ioni, iar $(1 - \theta)c$ concentrația ionilor liberi; introducînd aceste mărimi în expresia constantei de asociere se obține:

$$K_A = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{f_p}{f_+ \cdot f_-} = \frac{\theta}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{1}{c} \cdot \frac{f_p}{f_\pm^2}. \tag{1.103}$$

Deoarece perechile de ioni nu sînt angajate în interacțiuni electrostatice avînd sarcină electrică nulă, comportamentul lor se poate considera ideal și deci $f_p = 1$. În soluții diluate, gradul de asociație este redus $\theta \ll 1$, iar $1 - \theta \approx 1$ și $f_\pm = 1$

În aceste condiții:

$$K_A \approx \frac{\theta}{c}. \tag{1.104}$$

K_A oferă un criteriu de apreciere al asocierii ionice, și valori mari ale constantei de asociere K_A sînt favorizate de constante dielectrice mici și raze ionice mici (tab. 1.17).

Tabelul 1.17

Constante de asociere ionică

Electrolit	Solvent	t(°C)	D	K_A
KBr	acid acetic	30	6,20	$9{,}09 \cdot 10^6$
KBr	amoniac	−34	22	$5{,}29 \cdot 10^2$
CsCl	etanol	25	24,30	$1{,}51 \cdot 10^2$
KI	acetonă	25	20,70	$1{,}25 \cdot 10^2$
KI	piridină	25	12,0	$4{,}76 \cdot 10^3$

F u o s s (1933—34) dă o definiție mult mai directă a formării perechilor de ioni decît B j e r r u m. El consideră ca esențial contactul dintre ioni într-un interval de timp dat; indiferent de intervalul de timp, ionii de semn contrar aflați în contact vor funcționa ca un dipol, neutru în ansamblu, definit ca pereche ionică, în care distanța $r = a$, separă centrele celor doi ioni. Avînd o bază mai simplă și mai puțin arbitrară, abordarea lui F u o s s este preferată.

Gradul de asociație al electroliților a fost calculat și comparat cu datele experimentale. Rezultatele arată că asocierile ionice au un rol important în special în solvenți cu constantă dielectrică mică.

În soluții neapoase caracterizate prin valori $10 \leqslant D \leqslant 15$ se pot forma asocieri de trei ioni (tripleți) în urma atracției exercitate asupra ionilor de către dipol:

$$A^+B^- + A^+ = [A^+B^-A^+]^+$$

sau

$$B^-A^+ + B^- = [B^-A^+B^-]^-$$

Scăderea constantei dielectrice sub 10 poate facilita formarea unor asociate și mai mari de 4,5 sau chiar mai mulți ioni; de exemplu, cuadrupleții se formează din perechi de ioni:

$$2[A^+B^-] = \begin{bmatrix} A^+B^- \\ B^-A^+ \end{bmatrix}$$

Probabilitatea formării perechilor de ioni și a ansamblelor ionice mai complexe nu este luată în considerare în teoria D e b y e—H ü c k e l. În cazul soluțiilor concentrate ($j > 0{,}1$), coeficienții de activitate după ce trec printr-un minim, ating, uneori, valori supraunitare (fig. 1.21). Faptul oglindește fenomene noi, care depășesc modelul norului ionic și al interacțiunilor din el. În acest sens, încă B j e r r u m a arătat că în urma hidratării ionilor, fracția molară efectivă a adaosurilor de electroliți se mărește și coeficienții de activitate măsurați nu mai corespund fracției molare realizate de experimentator.

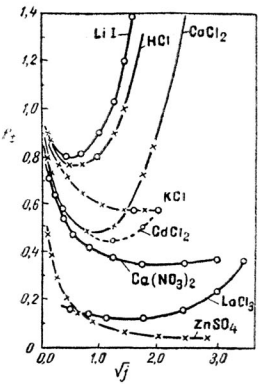


Fig. 1.21. Coeficienți de activitate în soluții concentrate de electroliți tari.

H ü c k e l a încercat să raporteze creșterea coeficienților de activitate din soluțiile concentrate de electroliți la modificarea proprietăților dielectrice ale solventului, adăugînd un termen proporțional cu j:

$$-\log f_\pm = \frac{|z_+ z_-| A \sqrt{j}}{1 + Ba\sqrt{j}} - Cj, \quad (1.105)$$

Constantele **a** și C trebuie ajustate cu datele experimentale. În cazul so-

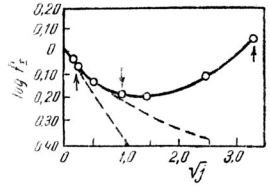


Fig. 1.22. Coeficienți de activitate $f_\pm$ ai NaCl în funcție de $\sqrt{I}$.

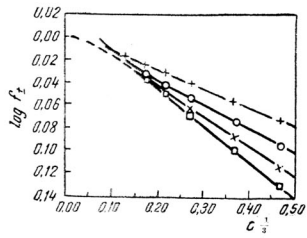


Fig. 1.23. Variația $\log f_\pm$ în funcție de $c^{1/3}$, pentru cîțiva electroliți 1 : 1 valenți.

luțiilor concentrate de NaCl, ecuația redă cu mare acuratețe datele experimentale (fig. 1.22); dreapta limită și curba obținută în a doua aproximație a teoriei Debye—Hückel sînt trasate punctat.

Examinarea atentă a modelului atmosferei ionice a lui Debye și Hückel conduce la concluzia că pe măsură ce concentrația soluției crește, imaginea despre continuitatea sarcinii în norul ionic devine din ce în ce mai puțin valabilă și norul se manifestă din ce în ce mai mult sub un aspect discontinuu, discret.

Pentru a stabili limitele de aplicabilitate a modelului norului ionic s-a propus compararea dintre distanța medie $\bar{l}$ care separă ionii dintr-o soluție dată, cu grosimea (raza) atmosferei ionice $1/\chi$ (Frank, Thomson, 1959). Teoriile elaborate în acest sens au la bază presupunerea unei structuri de cuasi-rețea a soluției concentrate de electrolit și au legături cu modelele structurale imaginate pentru electroliții lichizi puri.

Un argument în favoarea modelului structural îl constituie variația liniară $\log f_\pm$ în funcție de $c^{1/3}$ la concentrații mai mari decît 10^{-3}M (fig. 1.23).

Considerarea soluțiilor de electroliți în stare de cuasi—rețea (și care duce la dependența liniară a $\log f_\pm$ de $c^{1/3}$) poate constitui o bază mai reală pentru abordarea interacțiunilor din soluțiile neideale (Frank și Thomson, 1959; Desnoyers și Conway 1964) decît introducerea unor corecții ale teoriei Debye—Hückel, avînd uneori o mare doză de artificialitate.

Utilizarea unei funcții de rădăcina cubică pentru redarea coeficienților de activitate a fost sugerată de Bjerrum încă din 1918 pentru soluții foarte diluate și extinsă în 1920 la soluții concentrate prin ecuații de forma:

$$\log f_\pm = a - b \cdot c^{1/3}. \tag{1.106}$$

În tabelul 1.18 sînt date valorile constantelor a și b pentru mai mulți electroliți și domeniile de valabilitate.

Pentru soluții foarte concentrate este necesară adăugarea încă a unui termen:

$$\log f_\pm = a - bc^{1/3} + Sc^{4/3}. \tag{1.107}$$

Cu această relație se obține o concordanță satisfăcătoare între valorile calculate și cele experimentale.

Tabelul 1.18

Constantele a, b pentru soluțiile apoase ale unor electroliți 1—1 valenți, la 25°C

Electrolitul	a	b	Domeniul
KF	0,0041	0,159	0,001—0,1
NaI	0,0041	0,193	0,001—0,02
NaBr	0,0067	0,013	0,001—0,1
LiBr	0,0071	0,222	0,001—0,05
KI	0,0067	0,228	0,001—0,05
$LiNO_3$	0,0084	0,236	0,001—0,05
HCl	0,0091	0,243	0,001—0,05
NaCl	0,0096	0,244	0,001—0,1
HNO_3	0,0104	0,256	0,001—0,05
KBr	0,0109	0,258	0,001—0,1
$NaNO_3$	0,0122	0,262	0,001—0,05
KCl	0,0122	0,267	0,001—0,1
LiCl	0,0109	0,272	0,001—0,02
RbCl	0,0150	0,278	0,005—0,02
CsCl	0,0229	0,330	0,005—0,1

Pe baze mecanic-statistice (M a y e r 1950), folosindu-se de teoria grupărilor de molecule de la gazele neideale, transpusă la soluții de electroliți, este previzibilă existența minimului de pe curba $\log f_{\pm} - c^{\frac{1}{2}}$. Calculele efectuate pentru electroliți de tipuri de valență diferite (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 și 2 : 2) indică o bună concordanță cu datele experimentale.

1.3. FENOMENE DE NEECHILIBRU

1.3.1. TRANSPORTUL IONILOR ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIȚI PRIN DIFUZIE

Tratarea interacțiunilor ion-solvent și ion-ion se face pe baza echilibrului termodinamic și nu implică timpul și prin urmare fluxul (viteza de transport). Acest lucru nu se poate face în cazul proceselor de transport, unde deplasarea ionilor are loc tocmai pentru că sistemul nu este în echilibru; echilibrul este atins atunci cînd se anulează gradienții variabilelor intensive, și deci:

— temperatura soluției este egală în orice punct, $T = \text{const.}$ sau $dT/dx = 0$;

— presiunea (sau densitatea soluției) este aceeași: $p = \text{const.}$ sau $dp/dx = 0$;

— potențialul ψ în diferitele părți ale soluției este același $\psi = \text{const.}$ sau $d\psi/dx = 0$;

— potențialul chimic este același, $\mu = \text{const.}$ sau $d\mu/dx = 0$; ținînd seama de faptul că μ este funcție de activitate sau concentrație, se mai poate scrie $a = \text{const.}$ sau $da/dx = 0$ și $c = \text{const.}$, $dc/dx = 0$.

Dacă aceste condiții nu sînt respectate, pot avea loc procese ca difuzia termică (convecție), curgerea hidrodinamică, conductanța electrică și difuzia; ca rezultat, gradientul corespunzător se anulează și echilibru se instalează în sistem.

În secțiunea prezentă ne vom ocupa numai de ultimele două genuri de procese ce sînt specifice soluțiilor de electroliți; celelalte se întîlnesc în cazul fluidelor în general, deci și la lichide și la gaze.

1.3.1.1. DIFUZIE STAȚIONARĂ. LEGEA ÎNTÎI A LUI FICK

Difuzia are loc atunci cînd există un gradient de concentrație; să examinăm bazele ei teoretice. Pentru aceasta să considerăm că într-o soluție de electrolit, concentrația speciei ionice i variază în direcția x dar este constantă în planul yz. Putem vorbi de suprafețe „echiconcentrate" (echimolare), paralele cu planul yz (fig. 1.24).

Potențialul chimic al speciei particulare i este dat de expresia:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i. \tag{1.108}$$

Dacă c_i este funcție de distanța x, și potențialul chimic va fi funcție de x (adică variază de-a lungul coordonatei x).

Dacă transferăm 1 mol de specie i de la o concentrație $c_{i,i}$, corespunzătoare lui x_i la o concentrația finală $c_{i,f}$ corespunzătoare lui x_f, atunci variația potențialului chimic va fi:

$$\Delta\mu = \mu_{i,f} - \mu_{i,i} = RT \ln \frac{c_{i,f}}{c_{i,i}}. \tag{1.109}$$

Se observă că transferul speciei i se realizează de la o regiune cu potențial chimic mai mare (concentrație mai mare) la o regiune cu potențial chimic mai mic; există, deci, un gradient negativ al potențialului chimic.

Prin analogie cu forța gravitațională F_G care este dată de gradientul negativ al energiei potențiale gravitaționale U în regiunea din spațiu unde acesta operează:

$$F_G = -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} \tag{1.110}$$

și cu forța electrostatică X dată de gradientul negativ al potențialului electrostatic pe distanța $\mathrm{d}x$:

$$X = -\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}, \tag{1.111}$$

este de așteptat ca și gradientul negativ al potențialului chimic să fie echivalent cu o forță, numită *forță de difuzie* F_D:

$$F_D = -\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}x}. \tag{1.112}$$

Forța de difuzie produce un *flux de difuzie* J_D ce reprezintă numărul de moli din

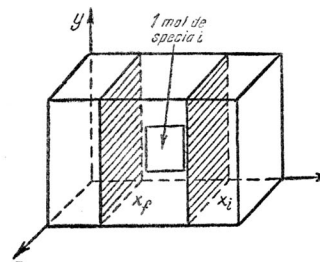


Fig. 1.24 Suprafețe de egală concentrație.

specia i ce traversează pe secundă unitatea de suprafață normală pe direcția de curgere.

Să vedem care este relația cantitativă cauză-efect între $d\mu_i/dx$ și J_D.

Să presupunem că F_D și J_D au atins valori care nu variază cu timpul; sistemul se găsește în stare staționară. Relația între fluxul de difuzie J_D și forța de difuzie F_D poate fi reprezentată, în general, ca o serie de puteri ale forței de difuzie:

$$J_D = A + BF_D + CF_D^2 + DF_D^3, \tag{1.113}$$

unde A, B, C, D ... sînt constante. Dacă F_D este mai mică decît unitatea, termenii de ordin superior ai seriei se pot neglija și

$$J_D = A + BF_D. \tag{1.114}$$

Constanta A trebuie să fie nulă, deoarece altfel am fi în situația imposibilă de a avea difuzie, chiar și în absența forței de difuzie, în consecință:

$$J_D = BF_D. \tag{1.115}$$

Am văzut că forța de difuzie care deplasează un mol de ioni aflați în unitatea de volum este egală cu:

$$F_{D,i} = -\frac{d\mu_i}{dx}. \tag{1.116}$$

Pentru c_i moli în unitatea de volum, ea va fi:

$$F_{D,i} = -c_i \frac{d\mu_i}{dx}, \tag{1.117}$$

iar fluxul de difuzie corespunzător:

$$J_{D,i} = -Bc_i \frac{d\mu_i}{dx}. \tag{1.118}$$

Ținînd seama de relația (ec. 1.108), avem:

$$d\mu_i = RT\, d\ln c_i = RT \frac{dc_i}{c_i}. \tag{1.119}$$

iar:

$$J_{D,i} = -BRT \frac{dc_i}{dx}. \tag{1.120}$$

La T = const. cum B și R sînt constante, rezultă că fluxul pentru starea de difuzie staționară este proporțional cu gradientul de concentrație. Notînd $BRT = D$, se regăsește relația stabilită empiric de către Fick, încă din 1855 și cunoscută sub numele de *legea întîi a lui Fick*:

$$J_{D,i} = -D \frac{dc_i}{dx}. \tag{1.121}$$

D se numește coeficient de difuzie și are dimensiunile $cm^2 \cdot s^{-1}$; concentrația se exprimă în moli $\cdot$ cm^{-3}, iar fluxul, în moli $\cdot$ $cm^{-2}s^{-1}$. Semnul minus din ecuația empirică Fick se explică prin faptul că fluxul $J_{D,i}$ și gradientul de concentrație dc_i/dx sînt mărimi vectoriale orientate în sens opus.

În tabelul 1.19 se dau coeficienții de difuzie ai unor ioni în soluție apoasă; se remarcă valorile excepționale ale ionilor H^+ și OH^-.

Tabelul 1.19

Coeficienții de difuzie ai unor ioni în soluție apoasă la 25°C

Ion	D (cm^2s^{-1})	Ion	D (cm^2s^{-1})
H^+	$9{,}34 \cdot 10^{-5}$	OH^-	$5{,}23 \cdot 10^{-5}$
Li^+	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$	Cl^-	$2{,}03 \cdot 10^{-5}$
Na^+	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$	Br^-	$2{,}08 \cdot 10^{-5}$
K^+	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	CH_3COO^-	$1{,}09 \cdot 10^{-5}$
Pb^{2+}	$0{,}98 \cdot 10^{-5}$	SO_4^{2-}	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$
Cu^{2+}	$0{,}72 \cdot 10^{-5}$	CrO_4^{2-}	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$
Ni^{2+}	$0{,}69 \cdot 10^{-5}$		
Zn^{2+}	$0{,}72 \cdot 10^{-5}$		

Valoarea independentă de concentrație a lui D s-a obținut pentru cazul soluțiilor ideale, cînd factorul de activitate $f_{c,i} = 1$. Pentru soluțiile reale $f_{c,i} \neq 1$ și expresia potențialului chimic este de forma:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln c_i f_{c,i}. \tag{1.122}$$

În acest caz:

$$J_{D,i} = -Bc_i \frac{\mathrm{d}\mu_i}{\mathrm{d}x} = -Bc_i \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\mu_i^\circ + RT \ln c_i f_{c,i}) = -Bc_i \frac{RT}{f_{c,i} c_i} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(c_i f_{c,i}) =$$

$$= -B\,RT \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x}\left(1 + \frac{c_i}{f_{c,i}} \frac{\mathrm{d}f_{c,i}}{\mathrm{d}c_i}\right). \tag{1.123}$$

Comparînd cu ecuația empirică *Fick* (1.121) rezultă relația:

$$D = B\,RT\left(1 + \frac{c_i}{f_{c,i}} \frac{\mathrm{d}f_{c,i}}{\mathrm{d}c_i}\right) = B\,RT\left(1 + \frac{\mathrm{d}\ln f_{c,i}}{\mathrm{d}\ln c_i}\right), \tag{1.124}$$

care exprimă dependența lui D de concentrație (tab. 1.20).

Tabelul 1.20

Variația coeficientului de difuzie cu concentrația electrolitului (25°C)

Electrolit	Concentrația (moli/l)			
	0,05	0,1	0,2	0,5
	D (cm^2s^{-1}) $\times 10^5$			
HCl	3,07	3,05	3,06	3,18
LiCl	1,28	1,27	1,27	1,28
NaCl	1,51	1,48	1,48	1,47

Tratarea fenomenului de difuzie poate fi întregită cu o tratare microscopică, ce se bazează pe luarea în considerare a mișcării permanente dezordonate în zig-zag a ionilor individuali, ce conduce la un număr inegal de ioni în diferitele regiuni ale soluției. Considerînd mișcarea uni-

dimensională (înainte și înapoi), se deduce o lege simplă pentru distanța pătratică medie $\bar{x}^2$, parcursă de ion într-un timp t *(ecuația Einstein—Smoluchowski)*:

$$\bar{x}^2 = 2Dt \tag{1.125}$$

sau

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}. \tag{1.125 a}$$

Relația stabilește o legătură între aspectul microscopic al difuziei și coeficientul de difuzie D din legea întîi a lui F i c k, dedusă macroscopic. (O considerare mai riguroasă a mișcării ionilor după cele trei axe de coordonate ar fi condus la valoarea 6 a coeficientului numeric).

1.3.1.2. DIFUZIE NESTAȚIONARĂ. LEGEA A DOUA A LUI FICK

S-a considerat difuzia staționară, în care nici fluxul nici concentrația particulelor care difuzează în diferite regiuni nu se schimbă cu timpul; întreg procesul de transport este independent de timp. Dar atingerea regimului de difuzie staționară necesită un interval de timp finit, în cursul căruia concentrația (și deci fluxul) depind de timp; această dependență este redată de a doua lege a lui F i c k.

Pentru demonstrarea legii se imaginează un paralelipiped de lungime dx și cu suprafața bazei egală cu unitatea (fig. 1.25). Ionii difuzează intrînd prin fața stîngă și ies prin fața dreaptă a paralelipipedului. Variația concentrației ionilor de-a lungul coordonatei x este: $c + \dfrac{dc}{dx}dx$.

Pentru a exprima fluxul de ioni incident și respectiv emergent din paralelipiped se face apel la prima lege a lui F i c k:

$$J_{D,st} = -D\frac{dc}{dx} \tag{1.126}$$

și respectiv:

$$J_{D,dr} = -D\frac{d}{dx}\left(c + \frac{dc}{dx}dx\right) = -D\frac{dc}{dx} - D\frac{d^2c}{dx^2}dx. \tag{1.127}$$

Fluxul net de materie ce iese din elementul de volum dx este:

$$J_{D,st} - J_{D,dr} = D\frac{d^2c}{dx^2}dx, \tag{1.128}$$

iar pe unitatea de volum și în unitatea de timp, fluxul net este $D(d^2c/dx^2)$.

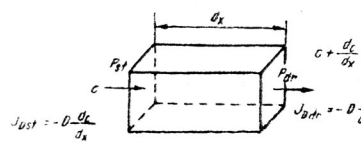


Fig. 1.25. **Paralelipipedul folosit în experiența pentru demonstrarea celei de a doua legi a lui F i c k.**

Acesta din urmă reprezintă, de fapt, tocmai variația de concentrație cu timpul, adică dc/dt. Rezultă deci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1.129}$$

Relația (1.129) este cunoscută ca *legea a doua a lui Fick*. Derivatele parțiale s-au introdus deoarece concentrația depinde atît de timpul t cît și de distanța x.

Totuși x și t nu sînt, în general, subscrise, pentru că de exemplu variația concentrației cu timpul este considerată pentru o regiune bine determinată a spațiului, adică pentru x constant.

Legea a doua a lui F i c k constituie baza tratării celor mai multe probleme ale difuziei dependente de timp, în electrochimie. Ea descrie caracteristicile generale ale problemelor de difuzie, dar nu și detaliile oricărui proces particular de difuzie.

În consecință, se impune rezolvarea precisă a relației funcționale: $c = f(x, t)$ redată de ecuația (1.129), cu ajutorul condițiilor inițiale și limită ce caracterizează un caz particular. Făcînd apel la o transformare Laplace se realizează trecerea de la această ecuație diferențială cu derivate parțiale la o ecuație diferențială totală, mult mai ușor de rezolvat (în care variabila dependentă este funcție de o singură variabilă independentă), a cărei soluție va fi de forma:

$$c = c^v - \frac{1}{D^{1/2}}\left[\frac{2t^{1/2}}{\pi^{1/2}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \frac{x}{D^{1/2}}erfc\left(\frac{x^2}{4Dt}\right)^{1/2}\right], \tag{1.130}$$

unde c^v este valoarea concentrației inițiale, adică concentrația de volum a soluției neperturbate, iar $erfc$ este complementul funcției de eroare, $erfc(y) = 1 - erf\ (y)$, iar $erf(y)$, funcție de eroare:

$$erf(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^y e^{-u^2}\cdot du,$$

unde $y = \left(\frac{x^2}{4Dt}\right)^{1/2}$.

Ecuația (1.130) este o ecuație fundamentală care arată modul în care concentrația speciei care difuzează variază cu distanța x de la interfața electrod-electrolit și cu timpul t care s-a scurs de la declanșarea fluxului; ecuația descrie răspunsul de difuzie al soluției de electrolit la un stimul de flux de forma unei trepte funcție de timp. Natura răspunsului se poate aprecia mai bine din analiza profilului de variație al concentrației speciei care difuzează cu x, la diferite timpuri (fig. 1.26 *a*, *b* și *c*). Ecuația este, de

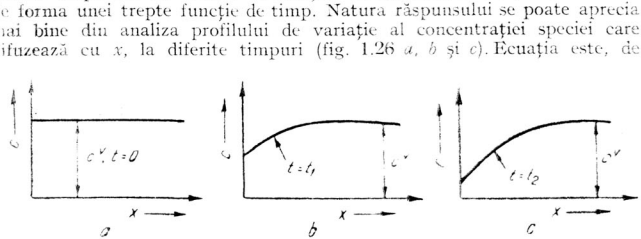


Fig. 1.26. Variația concentrației cu distanța de la electrod.

asemenea, de importanță fundamentală în descrierea răspunsului unui sistem electrochimic la o densitate de curent care variază sub formă de treaptă de exemplu la o densitate de curent constantă impusă la $t = 0$. Se va arăta că acest răspuns caracteristic de concentrație constituie baza unei importante tehnici electroanalitice (polarografia).

1.3.2. TRANSPORTUL IONILOR PRIN MIGRAȚIE. CONDUCTANȚA ELECTRICĂ A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

1.3.2.1. CONDUCTIVITATEA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI. CONDUCTANȚA ECHIVALENTĂ ȘI MOLARĂ

S-a arătat (secțiunea 1.3.1.) că existența unei diferențe de potențial între două puncte ale soluției de electrolit provoacă scurgerea ionilor în sensul cîmpului electric; fenomenul se numește *migrare* și constituie baza conductanței electrice a soluțiilor de electroliți. Pentru valori mici ale cîmpului electric $\mathcal{E}$, ca și în cazul difuziei, fluxul staționar de ioni J_i poate fi considerat direct proporțional cu cîmpul:

$$J_i = B\mathcal{E}, \tag{1.131}$$

în care J_i reprezintă numărul de moli de ioni care traversează unitatea de suprafață pe secundă. Produsul dintre J_i și sarcina $z\mathcal{F}$ transportată de un mol de ioni reprezintă densitatea de curent i sau fluxul de sarcină:

$$i = z\mathcal{F}J_i = z\mathcal{F}B\mathcal{E}. \tag{1.132}$$

Produsul $z\mathcal{F}B$ poate fi notat cu λ care este o constantă pentru un electrolit dat, la o temperatură și concentrație dată, sau:

$$\mathcal{E} = i/\lambda. \tag{1.133}$$

Pentru cazul unui conductor electrolitic plasat într-o celulă dreptunghiulară cu electrozi plan paraleli situați chiar la pereții celulei de electroliză, căderea de potențial în electrolit este liniară și cîmpul electric se poate exprima în funcție de E_B, tensiunea la borne și de distanța l dintre electrozi:

$$\mathcal{E} = \frac{E_B}{l}. \tag{1.134}$$

Egalînd ultimele două relații rezultă:

$$\frac{E_B}{l} = \frac{i}{\lambda}. \tag{1.135}$$

Deoarece intensitatea de curent I este dată de produsul dintre densitatea de curent i și suprafața electrozilor s:

$$I = is, \tag{1.136}$$

se obține:

$$E_B = \frac{l}{\lambda s} I. \tag{1.137}$$

Se observă că ecuația 1.137 exprimă *legea lui Ohm*; raportul $l/\lambda s$ determină rezistența R a soluției:

$$R = \frac{l}{\lambda s} \tag{1.138}$$

și deci:

$$E_B = RI. \tag{1.139}$$

Rezultă că legea lui Ohm se aplică și în cazul conductorilor electrolitici pentru cîmpuri mici și în condiții staționare.

Dacă se compară ecuația (1.138) cu expresia ce exprimă rezistența unui rezistor de lungime l, secțiune s și rezistivitate ρ, adică:

$$R = \rho \frac{l}{s} \tag{1.140}$$

rezultă că:

$$\frac{1}{\rho} = \lambda; \tag{1.141}$$

deci, reciproca rezistivității este egală cu λ, ce reprezintă *conductivitatea soluției de electrolit*.

În tabelul 1.21 sînt date, pentru comparație, valorile experimentale ale conductivității pentru diferite substanțe.

Tabelul 1.21

Conductivitatea λ, la 18°C

Substanța	λ, Ω^{-1} cm^{-1}	Substanța	λ, Ω^{-1} cm^{-1}
Conductori electronici		Conductori electrolitici	
Argint	615 000	KCl, aq, 1 N	$9{,}789 \times 10^{-2}$
Aluminiu	360 000	KCl, aq, 0,1 N	$1{,}1167 \times 10^{-2}$
Platină	86 200	KCl, aq, 0,01 N	$1{,}2205 \times 10^{-3}$
Mercur	10 460	Alcool etilic	$3{,}0 \times 10^{-6}$
Cărbune de retortă	200	Apă	$4{,}3 \times 10^{-8}$
Conductori electrolitici		Dielectrici	
NaCl(lq) la 750°C	3,40	Sulf	2×10^{-16}
α-AgI(s) la 150°C	1,33	Cuarț	5×10^{-17}
$AgNO_3$ (lq) la 209°C	0,65	Parafină	10^{-18}
H_2SO_4, aq, 30%	0,740		

Analog cu un rezistor, în cazul soluțiilor de electroliți, și rezistența celulei de electroliză R, în curent continuu, este direct proporțională cu l, lungimea coloanei de lichid dintre electrozi și invers proporțională cu secțiunea s (aproximativ egală cu fața unui electrod, presupunînd electrozi identici). Valoarea inversă a rezistenței R se numește *conductanță* și are dimensiunile Ω^{-1} (Mho).

$$\frac{1}{R} = \lambda \cdot \frac{s}{l}, \tag{1.142}$$

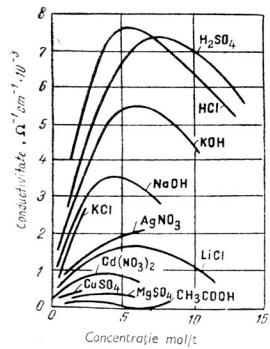


Fig. 1.27. Variația conductivității cu concentrația soluției de electrolit.

de unde:

$$\lambda = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s}. \qquad (1.143)$$

Cum $R = E_B/I$, din expresia legii lui Ohm (ec. 2.32) rezultă:

$$\lambda = I \frac{l}{s} \frac{1}{E_B}. \qquad (1.144)$$

Conductivitatea λ ($ohm^{-1}cm^{-1}$) devine egală cu I (amperi) pentru un conductor de dimensiuni unitare ($l = 1$ cm, $s = 1$ cm^2), menținut sub o diferență de potențial de 1 volt ($E_B = 1$). Raportul l/s reprezintă constanta celulei C și se exprimă în cm^{-1}.

Conductivitatea soluțiilor de electroliți variază cu concentrația: $\lambda = f(c)$.

În soluții apoase și în cele mai multe soluții neapoase cu creșterea concentrației soluției, conductivitatea electrolitului crește, atinge un maxim și apoi scade cu creșterea în continuare a concentrației. Poziția maximului depinde de natura electrolitului și de temperatură. Dependența conductivității de concentrație pentru o serie de electroliți tari și pentru un electrolit tipic slab, CH_3COOH, este redată în figura 1.27.

Prezența maximelor pe curbe, în soluții diluate de electroliți tari, se explică prin faptul că viteza ionilor este practic independentă de concentrație și conductivitatea crește aproape direct proporțional cu numărul de ioni, care cresc cu concentrația. În soluții concentrate de electroliți tari, forțele de interacțiune ion-ion reduc apreciabil viteza ionilor și conductivitatea descrește.

În cazul electroliților slabi, densitatea atmosferei ionice este mică și viteza ionilor depinde în măsură neînsemnată de concentrație. O creștere în concentrația soluției este însă însoțită de o reducere importantă a gradului de disociere, deci de o descreștere a concentrației ionilor și deci o micșorare a conductivității.

Curbe similare cu cele din figura 1.27 sînt trasate în condiții industriale pentru a permite selecționarea electroliților cu cea mai mare conductivitate, a căror utilizare face posibilă reducerea consumului de energie electrică.

Pentru compararea conductanței soluțiilor de electroliți nu este suficientă normalizarea geometriei ce conduce la definirea conductivității λ (electrozi cu suprafață de 1 cm^2, situați la o distanță de 1 cm), ci și normalizarea concentrației în ioni. În consecință se va defini o nouă mărime conductanța molară Λ_M:

$$\Lambda_M = \frac{\lambda}{c} = \lambda V_M, \qquad (1.145)$$

unde c este concentrația molară și V_M volumul, în cm^3, care conține 1 mol de substanță. Λ_M are dimensiunile Mho · cm^2 și reprezintă conductanța unui mol de electrolit conținut într-o prismă cu suprafața bazei unitară

și lungimea astfel încît să se obțină volumul V_M în care se găsește 1 mol. Conductanțele molare nu pot fi comparate între ele, decît în situația în care electroliții dizolvați conțin ionii de același tip de valență; în caz contrar sarcina transportată nu este aceiași. De aceea, este utilă introducerea conductanței echivalente Λ, care este dată de produsul dintre conductivitatea soluției λ și volumul de soluție V, în cm³ ce conține 1 echivalent-gram de substanță:

$$\Lambda = \lambda V. \tag{1.146}$$

Rezultă:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_M}{z} = \frac{\lambda}{cz}, \tag{1.147}$$

în care cz este numărul de echivalenți-gram pe cm³ de soluție

$$\Lambda_M = z\Lambda. \tag{1.147 a}$$

1.3.2.2. DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ A CONDUCTANȚEI SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

Celulele în care se introduc soluțiile de electrolit supuse măsurătorilor de rezistență au forme variate (fig. 1.28); celula avînd constantă mare se alege pentru electroliții ce au o conductivitate mare și invers. Celulele comerciale au constantele cuprinse între 0,01 și 1,00 cm^{-1}, iar suprafața activă a electrozilor se poate mări de ~100 ori prin platinare.

Pentru măsurători curente se folosesc celule de tip A, iar pentru măsurători precise cele de tip B.

Constanta celulei C se determină măsurînd rezistența unor soluții etalon de conductivitate cunoscută. În tabelul 1.22 sînt indicate conductivitățile soluțiilor apoase de KCl utilizate în acest scop.

Tabelul 1.22

Conductivitatea soluțiilor apoase de KCl

Concentrația		λ (Ω^{-1} cm^{-1})				Domeniul constantei C a celulei
Normalitate	g/1000 g soluție	0°C	18°C	20°C	25°C	
1	71,3828	$0{,}06543_6$	$0{,}09820_1$	$0{,}10202_4$	$0{,}11173_3$	5 — 200
0,1	7,43344	$0{,}007154_3$	$0{,}011191_9$	$0{,}011667_8$	$0{,}012886_2$	0,5 — 20
0,01	0,746558	$0{,}0007751_2$	$0{,}0012226_9$	$0{,}0012757_2$	$0{,}0014114_5$	0,05 — 2

Cunoscîndu-se constanta celulei se poate determina conductivitatea oricărei soluții λ din măsurători de rezistență

$$\lambda = \frac{C}{R}. \tag{1.148}$$

Conductivitatea astfel măsurată însumează conductivitatea apei și a electrolitului dizolvat. Din valoarea experimentală a lui λ se scade deci valoarea conductivității solventului; cînd ele diferă foarte mult, neglijarea acestei

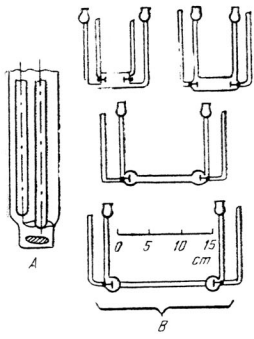


Fig. 1.28. Celule de conductanță: *A* — pentru măsurători de rutină; *B* — pentru măsurători de precizie.

corecții nu prejudiciază rezultatele. Valoarea numerică a conductivității apei „ultra pure" la 18°C este $3{,}84 \cdot 10^{-8}$ ohm^{-1}cm^{-1}.

Cea mai pură apă a fost preparată prima dată de Kohlrausch și Heydweiller (1894) efectuind 42 de distilări la presiune scăzută: apa astfel obținută avea o conductivitate de $4{,}3 \cdot 10^{-8}$ ohm^{-1} cm^{-1}, la 18°C. Datorită dioxidului de carbon din atmosferă, această valoare este greu de menținut și se lucrează cu o „apă de echilibru" pentru care,

$$\lambda = 0{,}8 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

Montajul folosit pentru măsurători de rezistență este cel al punții lui Wheatstone (fig. 1.29), utilizată pentru măsurarea rezistenței conductorilor de specia întîi, compusă dintr-o rezistență etalon R, două rezistențe variabile R_1 și R_2 și rezistența necunoscută R_x. Puntea este alimentată cu o sursă de curent continuu. Cînd puntea este echilibrată, prin galvanometru nu trece curent și rezistența necunoscută se poate calcula conform relației:

$$R_x = R\frac{R_1}{R_2}. \tag{1.149}$$

În cazul soluțiilor de electroliți ce sînt conductori de specia a doua, nu se pot efectua măsurători de rezistență în curent continuu, deoarece se produce polarizarea electrozilor soldată cu modificarea continuă a rezistenței. Se impune efectuarea măsurătorilor în curent alternativ avînd frecvență destul de ridicată și reproductibilă, pentru a elimina aceste efecte. Ideea alimentării punții Wheatstone cu curent alternativ i-a aparținut lui Kohlrausch și de aceea, este numită *punte Kohlrausch*. Se utilizează în mod curent în măsurătorile de laborator și constă dintr-un fir omogen calibrat AB pe care se poate deplasa un contact mobil C, un generator de curent alternativ de frecvență audio S, un telefon T, o cutie de rezistențe etalon R și o celulă R_x conținînd soluția de electrolit (fig. 1.30).

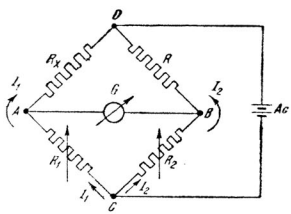


Fig. 1.29. Puntea de rezistențe a lui Wheatstone.

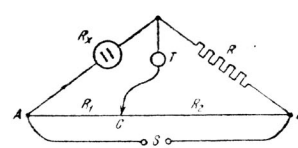


Fig. 1.30. Puntea lui Kohlrausch.

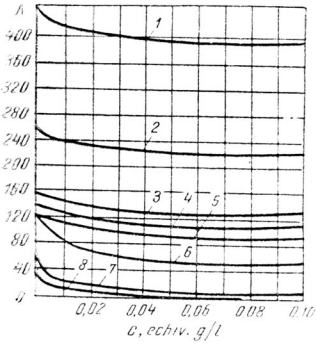


Fig. 1.31. Variația conductanței echivalente cu concentrația.
1 — HCl; *2* — NaOH; *3* — KCl; *4* — $AgNO_3$; *5* — Na_2SO_4; *6* — $CuSO_4$; *7* — CH_3COOH; *8* — NH_4OH.

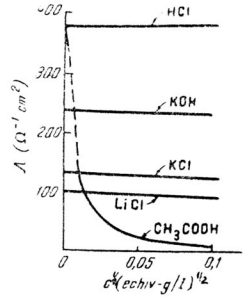


Fig. 1.32. Dependența conductanței echivalente de $\sqrt{c}$.

În locul generatorului de curent alternativ, se preferă utilizarea unui oscilator electronic pentrucă are avantajul producerii unui curent alternativ de frecvență dorită și de formă sinusoidală practic perfectă.

Aparate moderne pentru măsurarea conductanței electroliților, în care sînt luate în considerare toate particularitățile conductorilor de specia a doua, dau rezultate foarte exacte.

Analiza datelor experimentale din literatură pune în evidență o serie de regularități; astfel, variația conductanței echivalente Λ cu concentrația depinde în măsură mai mare de tipul electrolitului decît de natura sa. De exemplu, pentru electroliți monovalenți, micșorarea conductanței echivalente cu creșterea concentrației nu este prea mare, dar pe măsură ce valența ionilor crește, scăderea este mai pronunțată (fig. 1.31). Mai interesantă este reprezentarea grafică a lui Λ, funcție de $\sqrt{c}$ și respectiv de V (diluție); conductanța echivalentă crește cu diluția și tinde către o valoare maximă limită Λ_0, atinsă la diluție infinită, cînd disocierea este completă (fig. 1.32). Se observă că pentru electroliți tari Λ indică o dependență liniară de $\sqrt{c}$, ceea ce corespunde unei formule empirice cunoscută sub numele de *legea lui Kohlrausch* (1900)

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c}\,; \tag{1.150}$$

Extrapolarea dreptei la $c = 0$ conduce la valoarea lui Λ_0.

Deoarece în condiții de mare diluție efectele interacțiunilor ion-ion sînt practic nule, valoarea limită Λ_0 poate constitui criteriu de comparație a capacității electroconductoare a diverșilor electroliți (tabel 1.23). Ecuațiile empirice de tip Kohlrausch sînt valabile nu numai pentru soluții apoase de electroliți ci și pentru soluții neapoase, dacă valoarea constantei dielectrice a mediului nu scade sub 30. Arrhenius consideră raportul Λ/Λ_0 egal cu *gradul de disociere* α *al electrolitului*:

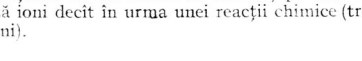
$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha. \tag{1.151}$$

Conductanțele echivalente Λ (Ω^{-1} cm^2) ale unor soluții de electroliți, la trei concentrații și două temperaturi diferite

Electrolitul	Concentrația					
	10^{-2}N		10^{-3}N		10^{-4}N	
	18°C	25°C	18°C	25°C	18°C	25°C
HCl	377	421,36	370	412,0	351	392,32
HNO_3	375	—	360	—	301	—
H_2SO_4	361	—	309	—	233	—
CH_3COOH	41	—	14,3	—	4,6	5,2
LiCl	96,5	112,4	92,1	107,32	82,4	100,11
$LiNO_3$	92,9	—	88,6	—	79,2	—
Li_2SO_4	96,4	—	86,85	—	68,2	—
NaOH	208	244,71	200	283,3	183	—
NaCl	106,5	123,74	101,95	118,51	92,0	111,06
$NaNO_3$	102,85	—	98,2	—	87,2	—
CH_3COONa	75,2	88,5	70,2	83,76	61,1	72,80
Na_2SO_4	106,7	124,15	96,8	112,44	78,4	89,88
KBr	129,4	—	124,4	143,43	114,2	131,39
KI	128,2	—	123,4	142,18	114,0	113,11
KNO_3	123,7	141,84	118,2	132,82	104,8	120,40
CH_3COOK	98,3	112,79	94	108,16	83,8	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	167,24	—	134,83	53	97,87
CsCl	130	—	125,2	—	113,5	—
NH_4OH	28	—	9,6	—	3,3	—
$MgCl_2$	106,35	124,11	98,1	114,55	83,4	97,10
$MgSO_4$	99,8	—	76,2	—	49,7	—
$CaCl_2$	111,95	130,36	103,4	120,36	88,2	108,47
$CaSO_4$	104,3	—	77	—	—	—
$LaCl_3$	—	137,0	—	121,8	—	99,1

Clasificarea electroliților în slabi și tari după valoarea mică (apropiată de zero) sau mare (apropiată de 1) a gradului de disociere α în apă este dezavantajoasă întrucît odată cu schimbarea solventului, valoarea lui α se poate modifica radical și din slab sau tare, electrolitul poate deveni tare sau respectiv slab. Bazată pe cunoașterea structurii substanțelor, clasificarea electroliților în reali sau ionofori și electroliți potențiali sau ionogeni este relativ nouă și nu este bazată pe comportamentul electrolitului într-un anumit solvent. În electroliții reali, ionii preexistă în rețeaua lor cristalină și este suficientă topirea lor, pentru ca în urma distrugerii structurii de rețea să se obțină lichide cu bune conductanțe ionice. Dizolvarea lor într-un solvent adecvat este însoțită nu numai de distrugerea rețelei, ci și de solvatarea ionilor; NaCl, KCl etc. sînt săruri ce aparțin electroliților ionofori. Spre deosebire de sărurile minerale, o mare categorie de substanțe, printre care se numără și acizii organici, de exemplu acidul acetic sau acidul propionic, nu manifestă în stare lichidă pură decît o conductanță ionică nesemnată. Studiile de difracție electronică conduc la concluzia că ultimii, în stare gazoasă sînt construiți din molecule izolate, neutre electric, iar atomii componenți sînt reuniți în molecule prin forțe de natură predominant covalentă, neionică. Identitatea moleculară se păstrează și după condensarea gazului pentru a se obține acid acetic sau propionic lichid. Dacă însă unul din acizii organici menționați este dizolvat în apă se observă fenomenul, puțin scontat, al conductanței soluției obținute din cauza disocierii ionice.

Disocierea ionică a acidului acetic, electrolit potențial, are loc prin reacția de transfer protonic, care duce la formarea simultană a anionului CH_3COO^- și a protonului hidratat (ion hidroniu):



Electroliții reali sau ionofori disociază în ioni în urma unei reacții fizice (topire sau interacțiune cu moleculele de solvent) pe cînd electroliții potențiali nu generează ioni decît în urma unei reacții chimice (transfer de proton, generator de ioni).

1.3.2.3. TEORIA DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER

Concepția atmosferei ionice a lui D e b y e și H ü c k e l constituie una din ideile de bază ale teoriei soluțiilor de electroliți și a servit și la fundamentarea teoretică a ecuației empirice dată de Kohlrausch. Dezvoltînd aceste idei, O n s a g e r deduce o ecuație ce leagă cantitativ conductanța echivalentă de concentrație. El ia în considerare efectul cîmpului de relaxare și efectul electroforetic.

Să analizăm pe scurt, mai întîi, efectul cîmpului de relaxare. Conform teoriei lui D e b y e și H ü c k e l, atmosfera ionică ce înconjoară fiecare ion rămîne sferic simetrică, atîta timp cît nu intervine o forță exterioară capabilă să provoace mișcarea ionului în raport cu moleculele de solvent. Sub acțiunea unui cîmp electric, simetria atmosferei ionice este distrusă și apare o direcție preferențială de mișcare, direcția de deplasare a fluxului ionic de conductanță. Funcția de distribuție care măsoară probabilitatea de localizare a unui anumit ion într-un element de volum dat, devine asimetrică și probabilitatea încetează să depindă numai de distanță, devenind dependentă și de direcția în care se găsește elementul de volum față de direcția de mișcare a ionului. Problema tratării distribuției ionice asimetrice, dificilă din punct de vedere matematic, se rezolvă făcînd apel la metoda relaxării, care constă în analiza răspunsului dependent de timp, pe care-l dă sistemul care a fost deranjat dintr-o stare de echilibru, prin aplicarea unui stimul exterior, oarecare. Metoda are o largă utilizare în tehnica de cercetare a cineticii de electrod (vezi secțiunea 3).

Cînd ionul se deplasează sub acțiunea unui cîmp electric, atmosfera ionică rămîne în urmă și ionul tinde să-și refacă o nouă atmosferă ionică. Deși acest proces de destrămare și refacere a atmosferei ionice decurge rapid, el nu este instantaneu, deoarece intervin rezistențe de frecare, procesul fiind caracterizat printr-o viteză oarecare finită, dependentă de un timp finit, cunoscut sub numele de *timp de relaxare al atmosferei ionice*. Asimetria atmosferei ionice este cauza apariției unui cîmp electrostatic între ion și atmosfera ionică, numit *cîmp de relaxare*. Orientarea lui este pe direcția de deplasare a ionului, dar în sens contrar, astfel că efectul său direct asupra ionului constă în întîrzierea mișcării lui.

Deoarece acțiunea cîmpului electric exterior se exercită și asupra atmosferei ionice a cărei sarcină este opusă ionului central, există tendința ca atmosfera ionică, cu moleculele de solvent asociate ei, să se deplaseze în sens contrar mișcării ionului, cu moleculele de solvent asociate lui. Drept consecință, apare un efect adițional de frînare al mișcării ionului, numit

efect electroforetic, deoarece este analog cu rezistența ce acționează împotriva mișcării particulelor coloidale într-un cîmp electric.

O creștere a concentrației este însoțită de o creștere atît a efectului de relaxare cît și a efectului electroforetic.

Prin urmare, la tratarea riguroasă a migrării ionilor într-un cîmp electric, cele două efecte trebuie luate în considerare. Ele intervin în ecuația teoretică ce exprimă dependența de concentrație a conductanței echivalente și care este cunoscută sub numele de *ecuația Debye—Hückel—Onsager*.

Pentru cazul particular al unui electrolit binar monovalent, total disociat, ecuația este de forma:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\,\eta} + \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}\,\Lambda_0 \right] \sqrt{c}, \tag{1.152}$$

în care:

D este constanta dielectrică;
η — coeficientul de viscozitate;
T — temperatura absolută.

Primul termen al parantezei: $\dfrac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\,\eta}\sqrt{c}$ caracterizează efectul electroforectic, iar cel de-al 2-lea, efectul de asimetrie: $\dfrac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}\Lambda_0\sqrt{c}$.

Această ecuație explică micșorarea conductanței echivalente sub acțiunea forțelor interionice dependente de $\sqrt{c}$, redate prin cantitățile din paranteză; pentru un solvent dat și la o temperatură dată, forțele interionice cresc cu concentrația electrolitului. Ecuația poate fi scrisă sub forma:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{c}. \tag{1.153}$$

În tabelul 1.24 sînt redate valorile constantelor A și B pentru un electrolit 1 : 1, la 25°C, definite prin relațiile:

$$A = \frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\,\eta} \tag{1.154}$$

și

$$B = \frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}. \tag{1.155}$$

Tabelul 1.24

Valorile constantelor Onsager pentru electroliți 1:1 valenți la 25°C în diferiți solvenți

Solvent	A	B
Apă	60,20	0,229
Metanol	156,1	0,923
Etanol	89,7	1,83
Acetonă	32,8	1,63
Acetonitril	22,9	0,716
Nitrometan	125,1	0,708
Nitrobenzen	44,2	0,776

Ecuația (1.153) mai poate fi scrisă și sub forma:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \text{const}\ c^{1/2}. \tag{1.156}$$

Se observă că *teoria Debye—Hückel—Onsager* conduce la o ecuație de aceeași formă cu *legea empirică a lui Kohlrausch*.

Ecuația Debye—Hückel—Onsager trebuie privită ca o ecuație limită, ce se aplică numai la soluții diluate, deoarece implică simplificări rezultate din asimilarea ionilor cu sarcini punctiforme.

Pentru soluții de electroliți de tip 1 : 1, datele experimentale verifică ecuația pentru concentrații ce nu depășesc $2 \cdot 10^{-3}$ N. (fig. 1.33). Pentru electroliți nesimetrici ($CaCl_2$, $LaCl_3$ etc.) rezultatele sînt în bună concordanță cu ecuația teoretică doar pînă la concentrații de $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ N, cu cît crește tipul de valență al electrolitului cu atît se micșorează limita de concentrație pînă la care ecuația se aplică. Pentru soluții concentrate se folosesc cu succes ecuații empirice, cum ar fi de exemplu cea a lui Shedlovsky.

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc - Dc \log c + Ec^2, \quad (1.157)$$

în care C, D și E sînt constante empirice; cînd D și E au valori foarte mici, ecuația se reduce la forma:

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} - Cc. \quad (1.158)$$

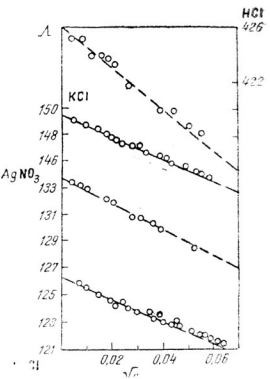


Fig. 1.33. Dependența conductanței echivalente de $\sqrt{c}$ (valori teoretice și experimentale).

Pentru electroliți de tip 1 : 1, incomplet disociați, ecuația Debye — Hückel — Onsager va fi de forma:

$$\Lambda = \alpha[\Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c}] \quad (1.159)$$

sau:

$$\Lambda = \alpha\Lambda', \quad (1.160)$$

în care:

$$\Lambda' = \Lambda_0 - (A + B\Lambda_0)\sqrt{\alpha c} \quad (1.161)$$

Rezultă că, gradul de disociere α este numeric egal cu raportul: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda'}$, și nu cu raportul $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, așa cum a fost definit de Arrhenius (care neglijează intervenția forțelor de interacțiune ion-ion). Analiza ecuației (1.161) arată că ponderea termenului al doilea este neînsemnată pentru valori ale $\alpha \ll 1$, așa cum este cazul soluțiilor de electroliți slabi diluați, cînd $\Lambda' \simeq \Lambda_0$ și expresia gradului de disociere, dată de Arrhenius, poate fi utilizată.

1.3.2.4. LEGEA MIGRAȚIEI INDEPENDENTE A IONILOR

S-a arătat că, în general, valoarea lui Λ_0 a conductanței echivalente limită a unui electrolit se poate obține din reprezentarea grafică a conductanței echivalente în funcție de $\sqrt{c}$ și extrapolarea la diluție infinită. În

cazul electroliților slabi, aplicarea acestei metode ar conduce la rezultate nesigure ; tot astfel și pentru săruri greu solubile, întrucît numărul determinărilor ce pot fi efectuate, pentru concentrații sensibil diferite, este extrem de restrîns.

Valoarea lui Λ_0 poate fi obținută din valorile corespunzătoare ionilor individuali, conform legii migrației independente a ionilor, dedusă empiric de Kohlrausch. Se observă că diferențele dintre valorile lui Λ_0 pentru perechi de săruri avînd cîte un ion comun sînt constante, ceea ce constituie dovada că fiecare ion condiționează o parte determinantă a lui Λ_0, independent de natura ionului partener. (tab. 1.25). Conductanța echivalentă limită a unui electrolit binar este suma a două constante una pentru cation $\Lambda_{0,+}$ și alta pentru aion $\Lambda_{0,-}$, numite conductanțe ionice echivalente, limită :

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}. \tag{1.162}$$

Tabelul 1.25

Compararea conductanțelor echivalente la diluție infinită Λ_0 (Ω^{-1} cm^2)

Sare	Λ_0	Sare	Λ_0	Diferența
KCl	149,87	NaCl	126,46	23,41
KNO_3	144,96	$NaNO_3$	121,55	23,41
Diferența	4,91	Diferența	4,91	

De exemplu, în cazul acidului acetic, la 25 °C,

$$\Lambda_{0,CH_3COOH} = \Lambda_{0,H^+} + \Lambda_{0,CH_3-COO^-} = 349,82 + 40,9 = 390,72 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2.$$

Valorile pentru cei doi ioni s-au obținut din măsurători efectuate cu electroliții tari ce-i conțin. Tabelul 1.26 cuprinde astfel de date pentru diferiți ioni, în funcție de temperatură.

Pentru a demonstra această lege să exprimăm densitatea de curent ionic i sau fluxul de sarcină electrică, proporțional cu cîmpul :

$$i = \lambda \mathcal{E}. \tag{1.133}$$

Cum cîmpul este o mărime vectorială rezultă că și i este o mărime vectorială :

$$\vec{i} = \lambda \vec{\mathcal{E}}, \tag{1.163}$$

Crearea unui cîmp electric într-o soluție de electrolit determină deplasarea ionilor spre electrozi ; fluxul ionilor pozitivi $\vec{J}_+$ generează o densitate de curent i_+, iar cel negativ $\vec{J}^-$ o densitate i_-.

Prin convenție, sensul pozitiv al curentului este sensul de deplasare al sarcinilor pozitive sau sensul contrar de deplasare al sarcinilor negative. Deci, $\vec{J}_+$ corespunde unui curent $\vec{i}_+$, iar $\vec{J}_-$ lui $\vec{i}_-$.

Conductanțele ionice echivalente limită, în soluții apoase

Cationul	$\Lambda_{0,+}$		Anionul	$\Lambda_{0,-}$	
	18°C	25°C		18°C	25°C
H^+	315	349,8	OH^-	174	197,6
D^+	—	242,4			
Li^+	32,55	38,69	OD^-	—	119
Na^+	42,6	50,11	F^-	47,6	55,4
K^+	63,65	73,50	Cl^-	66,3	76,34
Rb^+	66,3	77,8	Br^-	68,2	78,14
Cs^+	66,8	77,3	I^-	66,8	76,97
NH_4^+	63,6	73,4	CN^-	—	82
Ag^+	53,25	61,92	CNS^-	57,4	66
Tl^+	64,8	74,7	NO_3^-	62,6	71,44
$1/2\ Be^{2+}$		45	ClO_4^-	59,1	67,4
$1/2\ Mg^{2+}$	44,6	53,06	IO^-	34,8	40,7
$1/2\ Ca^{2+}$	50,4	59,50	BrO^-	49,0	55,7
$1/2\ Sr^{2+}$	50,6	59,46	ClO_3^-	55,8	64,6
$1/2\ Ba^{2+}$	54,53	63,64	IO_3^-	49	54,5
$1/2\ Cu^{2+}$	45,3	56,6	MnO_4^-	53	61
$1/2\ Zn^{2+}$	45,0	52,8	HCO_3^-	—	44,5
$1/2\ Cd^{2+}$	45,1	54	$H_2PO_4^-$	28	36
$1/2\ Pb^{2+}$	60,5	70	HS^-	57	65
$1/2\ Mn^{2+}$	44,5	53,5	HSO_4^-	—	52
$1/2\ Fe^{2+}$	~ 44,5	~ 53,5	$1/2\ CO_3^{2-}$	60,5	69,3
$1/3\ Fe^{3+}$	—	68	$1/2\ SO_4^{2-}$	68,7	80
$1/3\ Cr^{3+}$	—	67	$1/2\ CrO_4^{2-}$	72	83
$1/3\ La^{3+}$	—	69,8	$1/3\ PO_4^{3-}$	—	92,8
$1/3\ Sc^{3+}$	—	64,7	$1/3\ Fe(CN)_6^{3-}$	—	99,1
$1/3\ Co(NH_3)_6^{3+}$	—	99,2	$1/4\ Fe(CN)_6^{4-}$	—	111
$N(CH_3)_4^+$	—	44,92	CH_3COO^-	35	40,9

Presupunînd că scurgerea ionilor pozitivi către electrodul negativ nu interferă cu scurgerea ionilor negativi în direcție contrară, componentele densității de curent sînt aditive, adică:

$$\vec{i} = \vec{i}_+ + \vec{i}_-. \tag{1.164}$$

În realitate, ionii migrează independent, numai în absența forțelor de interacțiune ion-ion, adică la diluție infinită:

În aceste condiții pornind de la egalitatea:

$$\frac{\vec{i}}{\vec{s}} = \frac{\vec{i}_+}{\vec{s}} + \frac{\vec{i}_-}{\vec{s}} \tag{1.165}$$

sau:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \tag{1.166}$$

Introducînd specificarea corespunzătoare diluției infinite și conductanța echivalentă rezultă *legea migrației independente a ionilor*:
$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}$.

Într-o soluţie de electrolit, mişcarea ionilor este dezordonată, toate direcţiile de mişcare fiind echivalente. Sub acţiunea unui cîmp electric exterior, una din direcţii, şi anume cea către electrozi devine predominantă.

Mobilitatea absolută, notată cu simbolul u_{abs} va fi o măsură a vitezei v imprimată unei specii ionice, supusă unei forţe $\vec{F}$ egală cu 1 dină şi care are dimensiunile cm · s^{-1}dyne^{-1}:

$$u_{abs} = \frac{v}{\vec{F}}. \tag{1.167}$$

$\vec{F}$, forţa care operează asupra ionului, este egală cu produsul dintre cîmpul electric $\mathcal{E}$ (adică forţa electrică pe unitatea de sarcină) şi sarcina ionului $z_i e_0$.

$$\vec{F} = z_i e_0 \mathcal{E} \frac{1}{300} \text{ [dyne]}. \tag{1.168}$$

(Factorul 1/300 rezultă din conversia voltului în u.e.s.; 1 V = 1/300 u.e.s) În electrochimie, în mod curent, se preferă mobilităţile convenţionale (electrochimice) notate cu simbolul u şi care definesc viteza ionului sub acţiunea unei forţe excitate de un cîmp electric egal cu unitatea (1 V · cm^{-1}):

$$u = \frac{v}{\mathcal{E}} \left[\frac{\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}}\right]. \tag{1.169}$$

Făcînd raportul mobilităţilor exprimate prin ecuaţiile (1.169) şi (1.167) rezultă:

$$\frac{u}{u_{abs}} = \frac{\vec{F}}{\mathcal{E}} \tag{1.170}$$

şi înlocuind pe $\vec{F}$ (ec. 1.168):

$$u = \frac{z_i e_0}{300} u_{abs}. \tag{1.171}$$

se observă că mobilitatea electrochimică este proporţională cu mobilitatea absolută. Noţiunea de mobilitate absolută are un caracter mai general pentrucă poate fi utilizată în cazul oricărei forţe capabilă să imprime o mişcare dirijată a ionilor, spre deosebire de mobilitatea electrochimică, valabilă numai la mişcarea în cîmp electric.

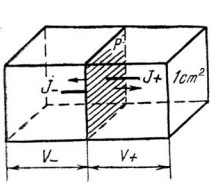


Fig. 1.34. Planul median străbătut de fluxul de ioni pozitivi şi negativi.

Să încercăm să corelăm mobilităţile electrochimice cu mărimile macroscopice de conductanţă a soluţiilor de electroliţi, Λ şi Λ_M. Pentru aceasta să considerăm o celulă electrolitică în care electrozii de formă dreptunghiulară cu faţa de 1 cm^2, formează doi pereţi opuşi ai celulei şi în interiorul soluţiei un plan median (imaginar) normal la direcţia de deplasare a sarcinilor sub acţiunea unui cîmp electric exterior (fig. 1.34).

Ionii pozitivi cu viteza v_+ vor străbate într-o secundă coloana de soluţie de lungime v_+ cm şi de suprafaţă 1 cm^2.

Fluxul de ioni pozitivi J_+ este egal cu numărul de moli de ioni pozitivi din volumul v_+ cm³ înmulțit cu concentrația c_+ exprimată în moli pe cm³.

$$J_+ = c_+ v_+, \tag{1.172}$$

iar densitatea corespunzătoare de curent i_+ este dată de produsul dintre fluxul și sarcina transportată de 1 mol de ioni):

$$i_+ = z_+ \mathcal{F} c_+ v_+. \tag{1.173}$$

Același raționament pentru deplasarea în direcție contrară a ionilor negativi conduce la: $J_- = c_- v_-$ și respectiv $i_- = z_- \mathcal{F} c_- v_-$.

Densitatea de curent totală i, datorită contribuției tuturor speciilor ionice prezente în soluția de electrolit, va fi:

$$i = \sum_i i_i = \sum_i z_i \mathcal{F} c_i v_i. \tag{1.174}$$

Pentru un electrolit binar $z_+ = z_- = z$ și $c_+ = c_- = c$

$$i = z \mathcal{F} c (v_+ + v_-). \tag{1.175}$$

Iar dacă înlocuim vitezele cu mobilitățile electrochimice se obține:

$$i = z \mathcal{F} c (u_+ + u_-) \mathcal{E}. \tag{1.176}$$

Cum $i/\mathcal{E} = \lambda$ se poate ajunge la expresia conductivității:

$$\lambda = z \mathcal{F} c (u_+ + u_-). \tag{1.177}$$

Se observă că conductivitatea soluțiilor de electrolit este o mărime dependentă de concentrație, întrucît numărul de ioni din unitatea de volum poate varia în soluția de electrolit fapt subliniat anterior (secțiunea 1.3.2.1). Evident se pot obține cu ușurință expresiile conductanței molare Λ_M și conductanței echivalente Λ:

$$\Lambda_M = \frac{\lambda}{c} = z \mathcal{F} (u_+ + u_-) \tag{1.178}$$

și:

$$\Lambda = \frac{\Lambda_M}{z} = \mathcal{F} (u_+ + u_-). \tag{1.179}$$

Ecuațiile (1.178) și (1.179) arată că Λ_M și respectiv Λ sînt mărimi independente de concentrație, numai dacă mobilitățile electrochimice nu depind de concentrație.

S-a arătat însă că forțele de interacțiune ion-ion fac ca vitezele ionilor să fie funcție de concentrație. Numai la diluție infinită, acțiunea lor este practic nulă și

$$\Lambda_0 = \mathcal{F} (u_{0,+} + u_{0,-}). \tag{1.180}$$

Conform legii migrației independente a ionilor:

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}.$$

Dacă egalăm cele două expresii:

$$\Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-} = \mathcal{F} (u_{0,+} + u_{0,-}), \tag{1.181}$$

deoarece $\Lambda_{0,+}$ și $u_{0,+}$ sînt determinate numai de natura ionului pozitiv, iar $\Lambda_{0,-}$ și $u_{0,-}$ numai de cea a ionului negativ, rezultă că:

$$u_{0,+} = \frac{\Lambda_{0,+}}{\mathcal{F}} \quad \text{și} \quad u_{0,-} = \frac{\Lambda_{0,-}}{\mathcal{F}}. \tag{1.182}$$

Mobilitatea unui ion poate fi obținută împărțind conductanța echivalentă a ionului în $ohm^{-1}cm^2$ cu 1 faraday, adică la 96 500 coulombi. Valorile astfel calculate pentru cîțiva ioni pentru diluție infinită și la 25° sînt cuprinse în tabelul 1.27 Se remarcă valorile mult mai mari pentru ionii hidrogen și hidroxil.

Tabelul 1.27

Mobilitățile electrochimice (viteze de migrare) ale unor ioni, în soluție infinit diluată, la 25°C.

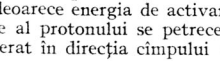
Cationul	$u_{0,+}$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$)	Anionul	$u_{0,-}$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$)
H^+	$36{,}25 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$20{,}55 \cdot 10^{-4}$
D^+	$25{,}1 \cdot 10^{-4}$	OD^-	$12{,}2 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$	F^-	$5{,}74 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$5{,}19 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$7{,}92 \cdot 10^{-4}$
K^+	$7{,}62 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$8{,}10 \cdot 10^{-4}$
Rb^+	$8{,}06 \cdot 10^{-4}$	I^-	$7{,}97 \cdot 10^{-4}$
Cs^+	$8{,}02 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$7{,}40 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$6{,}42 \cdot 10^{-4}$	ClO_4^-	$6{,}97 \cdot 10^{-4}$
Tl^+	$7{,}74 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	$8{,}29 \cdot 10^{-4}$
NH_4^+	$7{,}62 \cdot 10^{-4}$	$C_2O_4^{2-}$	$7{,}67 \cdot 10^{-4}$
Mg^{2+}	$4{,}18 \cdot 10^{-4}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$10{,}47 \cdot 10^{-4}$
Ca^{2+}	$6{,}16 \cdot 10^{-4}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$11{,}45 \cdot 10^{-4}$
Cu^{2+}	$5{,}87 \cdot 10^{-4}$	$HCOO^-$	$5{,}65 \cdot 10^{-4}$
Zn^{2+}	$5{,}48 \cdot 10^{-4}$	CH_3COO^-	$4{,}24 \cdot 10^{-4}$
$N(CH_3)_4^+$	$4{,}65 \cdot 10^{-4}$	$C_6H_5COO^-$	$3{,}35 \cdot 10^{-4}$
$N(C_2H_5)_4^+$	$3{,}38 \cdot 10^{-4}$		

Determinarea experimentală a vitezelor ionilor a fost făcută de Lodge în 1886. Dispozitivul consta dintr-un tub de lungime egală cu 40 cm, care unea cele două vase, în care erau plasați electrozii din platină. Tubul era umplut cu un gel care conținea acid acetic și urme de sulfat de argint ca indicator; spațiile anodic și catodic conțineau clorură de bariu. La trecerea curentului electric, ionii de Ba^{++} și de Cl^- se deplasau în gel în direcții contrare, producînd apariția precipitatelor de $BaSO_4$ și AgCl. Urmărindu-se viteza de deplasare a precipitatelor sub acțiunea unui gradient de potențial cunoscut s-au calculat vitezele. Rezultatele obținute erau corecte ca ordin de mărime, dar în general de două sau trei ori mai mici decît cele calculate. Whetham (1893) elimină gelul și urmărește deplasarea interfeței create între soluții diferit colorate și reușește să obțină valori concordante cu cele teoretice. Metoda lui Whetham stă la baza metodei interfeței mobile, utilizată la determinarea numerelor de transport.

1.3.2.6. MOBILITATEA PROTONULUI ÎN SOLUȚIE

Mobilitatea foarte mare a ionului de hidrogen și oxidril comparativ cu a celorlalți ioni în apă (vezi tab. 1.27) a condus la presupunerea că mișcarea acestor ioni în soluții apoase urmează un mecanism special de migra-

ție. Teoria modernă a mobilităților foarte mari a ionilor de hidrogen și hidroxil a fost dezvoltată de B e r n a l și F o w l e r plecînd de la ideea mecanismului conducției în soluții ionice propus de G r o t t h u s în 1806. Deoarece cea mai mare parte a energiei de hidratare a protonului se eliberează atunci cînd el se unește cu prima moleculă de apă, s-a presupus că în soluții apoase, ionul de hidrogen trebuie să se găsească sub formă de ion hidroniu H_3O^+, care poate migra de la o moleculă de apă la alta, pe seama unei energii de activare. În absența unui cîmp exterior, saltul protonului poate să se petreacă în orice direcție cu probabilitate egală, dar în prezența unui cîmp exterior, probabilitatea ca protonul să migreze în direcția cîmpului crește (deoarece energia de activare în această direcție scade) și procesul de migrare al protonului se petrece după un mecanism în lanț, protonul fiind transferat în direcția cîmpului → de la o moleculă de apă la următoarea:



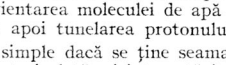
direcția transferului protonic →

Așa cum reiese din schemă, orientarea moleculei de apă, după ce protonul a părăsit ionul hidroniu este nefavorabilă pentru a accepta un nou proton, ceea ce contribuie la micșorarea vitezei de transfer a protonului. Există prin urmare două procese care trebuie să coopereze pentru a explica mobilitatea protonului: reorientarea moleculei de apă (într-o poziție capabilă să accepte protonul) și apoi tunelarea protonului.

Lucrurile nu sînt atît de simple dacă se ține seama de faptul că molecula de apă acceptoare nu este izolată, ci integrată într-o grupare cu alte molecule de apă, legate între ele prin punți de hidrogen. C o n w a y și colaboratorii în 1956 au arătat că sub influența cîmpului ionic are loc reorientarea moleculei de apă, viteza acestui proces fiind mult mai mică decît viteza procesului de tunelare. Reorientarea moleculei de apă va fi prin urmare etapa determinantă de viteză în procesul de transfer protonic. Se ajunge conform acestei teorii la o valoare de $28 \cdot 10^{-4}$ $cm^2s^{-1}V^{-1}$ pentru mobilitatea protonului în bună concordanță cu valoarea $36 \cdot 10^{-4}$ $cm^2s^{-1}V^{-1}$, obținută experimental.

Mobilitatea mare a ionilor hidroxil poate fi explicată într-o manieră similară conform schemei:

direcția cîmpului →



direcția mișcării ionului hidroxil ←

În acest caz, însă protonul migrează de la molecula de apă la ionul hidroxil. Conductanța electrică ridicată a acizilor și bazelor se poate explica printr-un mecanism de conducție în lanț cu participarea protonilor. Mobilitatea anormală a ionilor de hidrogen se observă nu numai în apă ci și în alți solvenți în care este posibil un echilibru protolitic (alcooli, acizi carboxilici, acid sulfuric, acid selenic și alte lichide).

Este cunoscut faptul că în soluții de electroliți la transportul curentului electric participă atît ionii pozitivi cît și negativi. Se pune problema stabilirii fracțiunii din curentul total, ce revine fiecărei specii ionice.

Densitatea de curent i_i (a speciei ionice i) este dată de expresia:

$$i_i = z_i \mathcal{F} c_i v_i \tag{1.183}$$

și este legată de mobilitatea electrochimică în felul următor:

$$i_i = z_i \mathcal{F} c_i u_i \mathcal{E}. \tag{1.184}$$

Dacă se consideră cîmpul $\mathcal{E} = 1$ într-o soluție de electrolit $z:z$ valent ($z_+ = z_- = z$), cum concentrațiile cationilor și anionilor sînt aceleași ($c = c_+ = c_-$), contribuția ionilor la transportul electricității va depinde numai de mobilitățile lor. Cum $u_+ \neq u_-$ urmează că:

$$i_+ \neq i_-. \tag{1.185}$$

Chiar dacă în soluție s-ar găsi un număr egal de ioni diferiți, cei care au mobilitate mai mare vor contribui în măsură mai mare la transportul curentului; mobilități diferite implică și fracții de curent transportat diferite, deci numere de transport diferite; acest lucru a fost stabilit de J. Hittorf (1853).

Numărul de transport se definește ca fracțiunea din curentul total i transportată de o specie ionică dată:

$$t_i = \frac{i_i}{i} = \frac{i_i}{\sum_i i_i} \tag{1.186}$$

Suma numerelor de transport a tuturor speciilor ionice din soluție este egală cu unitatea:

$$\sum_i t_i = 1. \tag{1.187}$$

Pentru un electrolit binar:

$$t_+ = \frac{i_+}{i} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{i_-}{i} \tag{1.188}$$

și ținînd seama de expresia densității de curent:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}. \tag{1.189}$$

O altă modalitate de a exprima numărul de transport rezultă pe baza ecuațiilor (1.182), valabile la diluție infinită:

$$t_{0,+} = \frac{\Lambda_{0,+}}{\Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}} = \frac{\Lambda_{0,+}}{\Lambda_0} \quad \text{și} \quad t_{0,-} = \frac{\Lambda_{0,-}}{\Lambda_{0,+} + \Lambda_{0,-}} = \frac{\Lambda_{0,-}}{\Lambda_0}. \tag{1.190}$$

Ecuații analoage sînt valabile pentru electroliți binari (nu numai la diluție infinită) ci la orice concentrație c. Astfel:

$$t_+ = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda}. \tag{1.191}$$

Deoarece mobilitățile cationilor și anionilor variază diferențiat cu concentrația și temperatura, numerele de transport exprimate printr-un raport

al mobilităţilor variază cu aceşti parametri, dar în măsură mai mică. (v. secţ. 1.3.2.9) Cantitatea de curent transportată de un ion este puternic influenţată de concentraţia celorlalţi ioni prezenţi. Să considerăm un amestec format dintr-o soluţie de HCl în prezenţa unui exces de KCl, astfel încît concentraţia H^+ să fie 10^{-3} M, comparativ cu a K^+ de concentraţie 1 M.

Făcînd raportul numerelor de transport în amestecul de electroliţi obţinem expresia:

$$\frac{t_{K^+}}{t_{H^+}} = \frac{c_{K^+} \cdot u_{K^+}}{c_{H^+} \cdot u_{H^+}},$$

în care înlocuind valorile numerice ale concentraţiilor şi mobilităţilor celor doi ioni (valori aproximative) rezultă:

$$\frac{t_{K^+}}{t_{H^+}} = \frac{1.6 \cdot 10^{-4}}{10^{-3} \cdot 30 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-3}} = 200.$$

În concluzie, deşi ionul de H^+ este de cinci ori mai mobil decît ionul K^+, el transportă de 200 de ori mai puţin curent; adaosul de exces de KCl reduce la o valoare neglijabilă fracţiunea de curent transportată de ionii H^+, care în aceste condiţii, este practic zero. Să facem un calcul aproximativ, folosind în expresia lui t_{H^+} concentraţiile în moli/cm³:

$$t_{H^+} = \frac{c_{H^+} \cdot u_{H^+}}{c_{H^+} u_{H^+} + c_{K^+} u_{K^+} + c_{Cl^-} u_{Cl^-}}$$

sau

$$t_{H^+} = \frac{10^{-6} u_{H^+}}{10^{-6} u_{H^+} + 10^{-3} u_{K^+} + 10^{-3} \cdot u_{Cl^-}} \approx 10^{-3}.$$

Pe cele demonstrate anterior se bazează utilizarea în polarografie a soluţiei de bază, neparticipantă la procesul de electrod. Transportul curentului electric şi deci deplasarea ionilor studiaţi, participanţi la procesul de elec. trod, prezenţi în concentraţie foarte mică, are loc numai prin difuzie simplă.

Să încercăm să traducem în relaţii cantitative, semnificaţia unui număr de transport zero.

S-au analizat deja separat cele două procese (conducţia şi difuzia) prin care se realizează transportul ionilor în soluţii. Cînd cele două procese coexistă, fluxul J_i al ionilor este dat de suma celor două fluxuri J_C, de conducţie şi J_D, de difuzie:

$$J_i = J_C + J_D. \tag{1.192}$$

Termenul J_C se obţine cu ajutorul relaţiilor (1.172) şi (1.173).

$$J_C = \frac{i_i}{z_i \mathcal{F}}. \tag{1.193}$$

Cum numărul de transport al speciei ionice i este: $t_i = \frac{i_i}{i}$ rezultă:

$$J_C = \frac{t_i \cdot i}{z_i \cdot \mathcal{F}}. \tag{1.194}$$

Termenul J_D este dat de ecuația (1.118):

$$J_D = -Bc_i \frac{d\mu_i}{dx} \tag{1.118}$$

sau aproximativ de prima lege a lui Fick:

$$J_D = -D_i \frac{dc_i}{dx}. \tag{1.121}$$

Deci, fluxul total va fi:

$$J_i = \frac{t_i i}{z_i \mathcal{F}} - Bc_i \frac{d\mu_i}{dx} \tag{1.195}$$

sau:

$$J_i = \frac{t_i \cdot i}{z_i \mathcal{F}} - D_i \frac{dc_i}{dx}. \tag{1.196}$$

Chiar dacă $t_i \to 0$, ecuația indică existența fluxului de difuzie, ca o consecință a gradientului de concentrație generat de reacția de transfer de sarcină de la electrod. Din ecuația (1.188) se poate deduce și definiția precisă a numărului de transport. Dacă $d\mu_i/dx = 0$ (deci și $dc_i/dx = 0$), rezultă că:

$$t_i = \left(\frac{z_i \mathcal{F} J_i}{i} \right)_{\frac{d\mu_i}{dx}=0} = \frac{i_i}{i}. \tag{1.197}$$

Trebuie subliniat faptul că numărul de transport se referă exclusiv la fluxul de conducție determinat de un cîmp electric. Din această definiție rezultă că numărul de transport al unei specii ionice poate să tindă către zero, $t_i \to 0$, în timp ce fluxul său difuziv să fie infinit.

1.3.2.8. POTENȚIAL DE DIFUZIE

Potențialul de difuzie apare cînd mobilitățile ionice nu sînt egale și există un gradient de concentrație la zona de contact dintre două soluții. Să considerăm, de exemplu, interfața apă-soluție de electrolit 1 : 1 valent. Dacă $u_+ > u_-$ într-un interval de timp dat, în apă vor pătrunde mai mulți cationi, iar în soluție vor rămîne mai mulți anioni; raportul c_+/c_- nu mai este unitar în cele două medii și există o tendință de separare spațială a sarcinilor care are drept consecință apariția unei diferențe de potențial de-a curmezișul regiunii interfazice numit *potențial de difuzie*. Acest potențial nu poate fi privit ca un potențial de echilibru, deși valoarea sa poate să rămînă neschimbată pentru o perioadă lungă de timp în condițiile difuziei staționare. Numele exact dat acestui potențial este funcție de natura regiunii interfazice. Astfel, în cazul pilelor de concentrație (vezi secț. 2.1.2.5), el se mai numește potențial de joncțiune lichidă sau simplu *potențial de joncțiune*. Dacă ia naștere în membrana separatoare a celor două faze, potențialul de difuzie se mai numește și *potențial de membrană* și tratarea acestuia este ceva mai complicată, deoarece diferența de presiune poate produce o scurgere hidrodinamică a soluției dintr-o parte în cealaltă a membranei, în plus membrana însăși poate să conțină grupări încărcate, unele fixe,

altele care se pot schimba cu ionii soluției de electrolit (membrană schimbătoare de ioni), situație echivalentă cu o sursă de ioni în interiorul membranei.

Ca și procesul de difuzie însuși potențialul de difuzie este asociat cu o stare puțin diferită de starea de echilibru și poate deci să fie tratat termodinamic.

Să considerăm cazul general cînd cele două soluții I și II ce se găsesc în contact, diferă prin compoziție și concentrație (fig. 1.35). Se atribuie regiunii interfazice în care este localizat potențialul de difuzie o compoziție și concentrație de tranziție. Nu se cunoaște nici structura acestei regiuni interfazice și nici legea care guvernează variația compoziției și concentrației în interiorul ei. Mintal însă putem să izolăm, în această regiune, un strat de grosime dx cuprins între două planuri imaginare AA' și BB' și să presupunem că în partea stîngă a planului AA', activitățile speciilor ionice sînt $a_1, a_2, \ldots, a_i$, iar în partea dreaptă ele diferă de acestea prin cantități infinitezimale. Dacă un faraday de electricitate este transportat reversibil și izoterm prin sistemul izolat, va avea loc o variație corespunzătoare de compoziție și deci o variație a entalpiei libere, notată cu dG și exprimată în funcție de potențialele chimice:

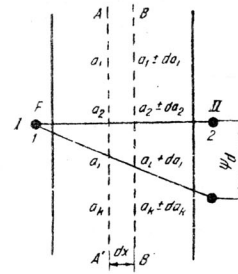


Fig. 1.35. Apariția potențialului de difuzie, cazul cel mai general.

$$dG = \sum_i c_i d\mu_i, \tag{1.198}$$

deoarece:

$$d\mu_i = RT\, d \ln a_i, \tag{1.199}$$

atunci:

$$dG = RT \sum_i c_i d \ln a_i. \tag{1.200}$$

Dacă fracțiunea de curent transportată de specia ionică de tip i este t_i, atunci raportul t_i/z_i va fi egal cu numărul de moli de substanță transportată:

$$c_i = \frac{t_i}{z_i} \tag{1.201}$$

rezultă:

$$dG = RT \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i. \tag{1.202}$$

egală cu travaliul electric corespunzător:

$$dG = -\mathcal{F}\, d\psi_d, \tag{1.203}$$

unde ψ_d este potențialul de difuzie. Egalînd ecuația (1.202) și (1.203) rezultă:

$$-d\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i. \tag{1.203}$$

Căderea de potențial din regiunea interfazică de grosime d, se află integrînd ecuația diferențială între $x = 0$ și $x = d$

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} \sum_i \int_{x=0}^{x=d} \frac{t_i}{z_i} \frac{\mathrm{d} \ln a_i}{\mathrm{d}x} \mathrm{d}x. \tag{1.205}$$

Rezolvarea integralei este condiționată de modul în care concentrația variază cu x în zona de tranziție interfazică, de felul în care depinde factorul de activitate $f_{c,i}$, de concentrația c_i și în sfîrșit de modul în care numărul de transport t_i variază cu concentrația c_i. Deoarece rezolvarea matematică este extrem de dificilă în cazul general, se recurge la cîteva ipoteze simplificatoare, și anume: $f_{c,i} = 1$, t_i = constant și variație liniară a concentrației cu distanța. În acest mod, integrala se rezolvă ușor și se obține în final expresia:

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} \sum_i \frac{t_i}{z_i} \ln \frac{c_{i,d}}{c_{i,o}}. \tag{1.206}$$

Aceasta este *ecuația P l a n c k—H e n d e r s o n*, folosită pentru calculul potențialului de difuzie sau de joncțiune lichid-lichid; în cazul particular al unui electrolit de tip 1 : 1, se reduce la forma:

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} (t_+ - t_-) \ln \frac{c_{i,d}}{c_{i,o}}. \tag{1.207}$$

sau pentru că $t_+ + t_- = 1$

$$-\Delta\psi_d = \frac{RT}{\mathcal{F}} (2t_+ - 1) \ln \frac{c_{i,d}}{c_{i,o}}. \tag{1.208}$$

Ecuația P l a n c k—H e n d e r s o n se verifică pentru soluții nu prea concentrate.

În cazul pilelor de concentrație utilizate în scopul determinării coeficienților de activitate se preferă eliminarea potențialului de difuzie sau mai exact reducerea lui la o valoare minimă așa cum se va arăta la secț. 2.1.2.5.

Valorile potențialelor de difuzie sînt, în general, mici nedepășind cîteva zeci de milivolți și uneori, cum ar fi electroliza industrială a apei se iau în considerare pentru a micșora consumul energiei electrice.

1.3.2.9. DETERMINAREA NUMERELOR DE TRANSPORT

Sînt cunoscute trei metode experimentale pentru determinarea numerelor de transport: metoda clasică Hittorf, metoda interfeței mobile și o metodă bazată pe măsurători de FEM la pile de concentrație cu și fără transport (vezi secț. 2.1.2.5).

Metoda H i t t o r f folosită de autor mai multe decenii începînd cu 1853 nu a suferit modificări de principiu, ci numai unele îmbunătățiri de ordin tehnic și se bazează pe ecuația generală a numerelor de transport (1.186):

$$t_i = \frac{i_i}{\sum_i i_i} = \frac{i_i}{i}.$$

În urma trecerii curentului electric printr-o celulă de electroliză, asociată cu mișcarea dirijată a ionilor, variază concentrația electrolitului la electrozi și ecuația pentru numărul de transport al unei specii ionice particulare devine :

$$t_i = \frac{\frac{i_i}{\mathcal{F}}\tau}{\frac{i}{\mathcal{F}}\tau} = \frac{\text{nr. de echiv. g. de substanță transportată}}{\text{număr de faraday trecuți prin sistem}}, \qquad (1.209)$$

unde τ este timpul de electroliză.

Numărul de echivalenți gram de substanță transportată se determină analitic din variațiile de concentrație în anolit și catolit ; în anolit, pentru t_+ și în catolit, pentru t_-. Cantitatea totală de electricitate (numărul de faraday ce au trecut prin sistem) se determină fie cu ajutorul unui coulometru, fie însumînd variațiile de concentrație din spațiul anodic și catodic. Se preferă prima variantă, mai simplă, care necesită cîntărirea catodului coulometrului, cuplată cu analiza unui singur spațiu, celălalt număr de transport obținîndu-se prin diferență, deoarece : $t_+ + t_- = 1$.

O celulă pentru determinarea numerelor de transport constă din trei compartimente : anodic, catodic și intermediar ; ea este astfel construită încît electrolitul din fiecare compartiment să poată fi analizat separat. În figura 1.36 este redată celula lui W a s h b u r n.

Metoda interfeței mobile se bazează pe ideea lui L o d g e și W h e t h a m pentru studiul vitezelor ionilor și constă, în esență, din următoarele : soluția electrolitului de cercetat MA (de ex. KCl) este plasată între două soluții indicatoare $M'A$ și MA' (de exemplu LiCl și CH_3COOK). Pentru ca interfețele create între soluții să rămînă distincte, la trecerea curentului electric, vitezele ionilor indicatori M' și A' trebuie să fie mai mici decît vitezele ionilor M și respectiv A. Sub influența curentului electric, interfața a se deplasează pînă la a' și b pînă la b' (fig. 1.37). Distanțele aa' și bb' depind

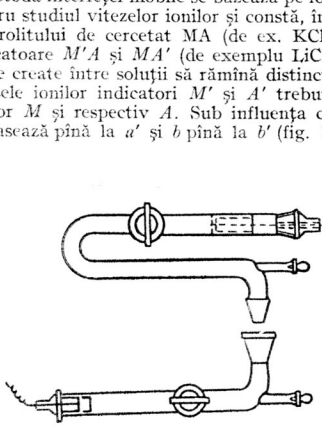


Fig. 1.36. Celula lui Washburn pentru determinarea numerelor de transport; între robinete se găsește spațiul intermediar,

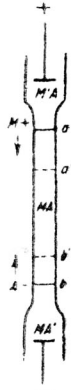


Fig. 1.37. Principiul metodei interfeței mobile pentru determinarea numerelor de transport.

de vitezele ionilor M^+ și respectiv A^-; cum gradientul de potențial este uniform prin soluția centrală MA, distanțele vor fi proporționale cu vitezele sau mobilitățile ionice u_+ și u_- și deci:

$$\frac{aa'}{aa' + bb'} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = t_+ \tag{1.210}$$

și

$$\frac{bb'}{aa' + bb'} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = t_-. \tag{1.211}$$

În practică se folosește o singură soluție indicatoare și numărul de transport se calculează conform relației:

$$t_i = \frac{la\mathfrak{F}c}{Q}, \tag{1.212}$$

în care a(cm²) este secțiunea tubului; l(cm) distanță parcursă de interfață la trecerea a Q coulombi, iar c(echiv/cm³) — concentrația normală a soluției MA.

Pentru majoritatea sărurilor neutre, numerele de transport ale cationilor și anionilor au valori apropiate de media 0,50. Excepție fac ionii puternic hidratați, cum ar fi, de exemplu, Li^+, care au o mobilitate scăzută și un număr de transport mic (~0,32) și ionii H^+ și OH^- ale căror valori ale numerelor de transport (~0,82 și ~0,81) se explică prin difuzibilitate pronunțată și în consecință viteze și conductanțe foarte mari.

Variația numerelor de transport cu concentrația este mai puțin pronunțată decît a conductanței. În tabelul 1.28 sînt prezentate unele date experimentale ce caracterizează dependența numerelor de transport de concentrație. Se observă că dacă numărul de transport, $t_i > 0{,}5$, el crește cu concentrația, iar dacă $t_i < 0{,}5$, el descrește cu concentrația; uneori în soluții concentrate, numerele de transport pot avea valori negative, explicabile prin formarea de ioni complecși. De exemplu, în cazul cianurii de argint în exces de cianură de potasiu, numărul de transport al Ag^+ va fi negativ, deoarece argintul intră în componența anionului complex și migrează spre anod.

Tabelul 1.28

Dependența numerelor de transport t_+ ale cationilor de concentrația electrolitului în soluții apoase la 25°C

Electrolit	Concentrația (echiv. —g/l)						
	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
HCl	0,8251	0,8263	0,8292	0,8314	0,8337	—	—
LiCl	0,3289	0,3261	0,3211	0,3168	0,3112	0,300	0,287
NaCl	0,3918	0,3902	0,3876	0,3854	0,3821	—	—
KCl	0,4902	0,4901	0,4899	0,4898	0,4894	0,4888	0,4882
KNO_3	0,5084	0,5087	0,5093	0,5103	0,5120	—	—
$AgNO_3$	0,4648	0,4652	0,4664	0,4682	—	—	—
$BaCl_2$	0,440	0,4375	0,4317	0,4253	0,4162	0,3986	0,3792
K_2SO_4	0,4829	0,4848	0,4870	0,4890	0,4910	0,4909	—
$LaCl_3$	0,4625	0,4576	0,4482	0,4375	0,4233	0,3958	—

Temperatura are un efect mai pronunțat asupra numerelor de transport (cu condiția să fie diferite de 0,5, vezi tabelul 1.29). Se constată, cu unele excepții, tendința de egalare a numerelor de transport cu temperatura, în sensul că ele cresc cu temperatura, dacă au valori mai mici ca 0,5 și scad, dacă au valori mai mari ca 0,5.

Tabelul 1.29

Dependența de temperatură a numerelor de transport t_+ ale cationilor

Electrolit 0,02 N	Numerele de transport ale cationilor la:			
	0°C	18°C	30°C	96°C
NaCl	0,387	0,396	0,404	0,442
$AgNO_3$	0,461	0,471	0,481	—
HCl	0,844	0,833	0,822	0,748

Bibliografie

1. L., Antropov. *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1977, cap. 2, 3 4, 5 și 6.
2. J. O'M., Bockris și A. K. N., Reddy. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, vol. 1, cap. 2, 3 și 4.
3. H., Eyring, D., Henderson și W., Jost (ed.). *Physical Chemistry* vol. IX a Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970 cap. 1.
4. Y. A., Gerasimov (ed.). *Physical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1974, vol. 2, cap. 16 și 17.
5. Werner A. P., Luck (ed.). *Structure of Water and Aqueous Solutions* Verlag Chemie GmbH and Physik Verlag GmbH, Weinheim, 1974, cap. 1.
6. G., Milazzo. *Elektrochemie* I, Birkhäuser Verlag, Basel, 1980, cap. 2.
7. I. G., Murgulescu și E., Segal. *Introducere în Chimie Fizică*, Editura Academiei R.S.R., București, 1979, vol. II, 1 cap. XLV și XLVI.
8. I. G., Murgulescu, Tatiana Oncescu, E., Segal. *Introducere în Chimie Fizică*, Editura Academiei R.S.R., București, 1981, vol. II, 2 cap. XVI.
9. L., Oniciu. *Chimie Fizică Electrochimie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, Ediția 2-a, 1977 cap. 1 și 2.
10. Rodica Vîlcu. *Termodinamica chimică*, Editura Tehnică, 1975, cap. 13 și 15.

2.

TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ

2.1. POTENȚIALE, ELECTROZI, FEM

2.1.1. POTENȚIALUL INTERN, POTENȚIALUL EXTERN ȘI POTENȚIALUL DE SUPRAFAȚĂ

Interfața metal/soluție de electrolit sau, mai simplu, metal/electrolit se manifestă prin proprietăți caracteristice de *electrod*, generate de interacțiuni soldate cu modificări locale specifice. Aceste interacțiuni cauzează transformări calitative ale suprafeței metalului (oxid semiconductor, strat pasiv, etc) și ale stratului de electrolit adiacent (variații de concentrații, față de faza de volum, a unor specii ionice sau neutre etc). Totuși, în mod concesiv, în cele ce urmează, sistemul menționat va primi numele de interfață electrod/electrolit.

Adsorbția particulelor încărcate sau neutre la suprafața electrodului și viteza reacțiilor de electrod sînt condiționate de mărimea și profilul diferenței de potențial dintre metal și soluția de electrolit aflată în contact cu el. Originea și natura acestei diferențe de potențial este esențială în înțelegerea cineticii de electrod, a termodinamicii electrochimice și a adsorbției electrochimice (electrosorbție).

Se reamintește că potențialul electrostatic V_x în punctul X, aflat în vid este numeric egal cu travaliul efectuat pentru aducerea sarcinii unitare pozitive de la infinit, unde V este arbitrar și convențional nul, pînă la punctul X; se presupune că în timpul transportului, sarcina unitară nu are influență asupra cîmpului electric.

Dacă sarcina trebuie să traverseze în drumul său medii materiale de densități variabile, definirea potențialului nu mai este atît de simplă. Complicația este generată de proprietățile, în același timp, electrice și chimice ale particulei purtătoare de sarcină (electron sau ion); traversarea interfeței presupune învingerea simultană a unor forțe chimice și electrostatice. Nu există deosebiri esențiale între originile acestor tipuri de forțe, electrice, în ultima analiză, în ambele cazuri. Dar, în timp ce forțele electrostatice se datoresc repartiției macroscopice, în anumite regiuni, a sarcinilor pozitive sau negative, excedentare, forțele chimice intermoleculare provin de pe urma separării sarcinilor la scară moleculară (dipoli permanenți sau induși, centre

pozitive sau negative în rețea etc). Deci, pentru ultimele se aplică o lege de variație cu distanța r, proporțională cu $1/r^6$ și, prin urmare, o rază de acțiune mult mai mică decît a forțelor electrostatice. Întrucît cele două tipuri de interacțiuni nu derivă dintr-un potențial comun, separarea contribuțiilor lor, la travaliul total efectuat, este teoretic dificilă și practic imposibilă.

De aceea, noțiunea de potențial, utilizată fără altă precizare, este un termen echivoc. Nu este indiferent, de exemplu, dacă punctul X, oarecare, se găsește în interiorul sau exteriorul fazei electronic conductoare (electrodul). În acest sens se distinge un potențial extern (sau Volta) notat cu ψ, referitor la un punct aflat în exteriorul fazei conductoare, cît mai aproape de suprafață, dar în afara razei de acțiune a forțelor chimice și un potențial intern (sau Galvani), notat cu ϕ, care este potențialul unui punct X aflat în interiorul metalului. Potențialul intern constituie potențialul electrostatic al unui metal. Prezența unui strat dipolar, inevitabil la suprafața conductorului, produce o variație bruscă a potențialului electrostatic în momentul traversării suprafeței. De aceea, potențialul Galvani ϕ apare ca o sumă a potențialului extern Volta și a potențialului ce caracterizează stratul dipolar superficial, numit potențial de suprafață (sau superficial), notat χ. Ultimul nu se poate determina experimental deoarece, practic, este imposibilă separarea contribuției pur chimice de cea pur electrostatică din travaliul total cheltuit cu aducerea de la infinit a ionului sau electronului, pînă în punctul X din interiorul fazei conductoare (metal).

Pentru a reflecta caracterul complex al interacțiunilor — chimice și electrice — la propunerea lui Guggenheim, Brönsted și Lange, s-a introdus noțiunea de *potențial electrochimic* $\bar{\mu}$ (1929).

Să considerăm un punct oarecare X în interiorul unui corp conductor (metal) și punctul de referință exterior R, situat la infinit (fig. 2.1). Variația de entalpie liberă electrochimică a fazei α, înregistrată în cursul deplasării sarcinii de la R la X, este tocmai potențialul electrochimic $\bar{\mu}_i^{\alpha}$:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j \neq i}, \tag{2.1}$$

în care n este numărul molilor de specie i din faza α, iar mărimea $\bar{G}$ caracterizează orice constituent chimic încărcat electric cu sarcina q. Pe lîngă entalpia liberă chimică G, el trebuie să posede și o energie electrică $\phi\, q$, astfel că energia totală pe care o posedă este:

$$\bar{G} = G + \phi q, \tag{2.2}$$

unde $\bar{G}$ este entalpia liberă electrochimică, iar $q = \pm z \mathcal{F}$, pentru un ion-gram.

Forța motoare a reacției care implică ioni sau electroni devine entalpia liberă electrochimică $\bar{G}$, care are rolul entalpiei libere G de la reacțiile chimice fără specii încărcate electric. Spontaneitatea reacției este asigurată de scăderea entalpiei libere electrochimice $\bar{G}$ ($\Delta \bar{G} < 0$); la echilibru $\Delta \bar{G} = 0$.

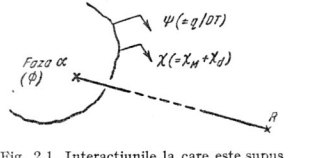


Fig. 2.1. Interacțiunile la care este supus ionul i la aducerea sa din punctul R în punctul X din interiorul fazei α.

Mărimea $\bar{\mu}_i^{\alpha}$ este analoagă cu μ_i^{α} aparținînd unei specii neutre și ca orice potențial termodinamic, se definește cu aproxi-

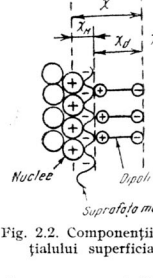


Fig. 2.2. Componenții potențialului superficial χ.

mația unei constante aditive, care se numește *potențial electrochimic de referință*. Întrunind interacțiunea chimică μ_i^α dintre particula încărcată (ion sau electron) și materialul fazei α și interacțiunea electrică, asociată pe de o parte cu potențialul exterior ψ determinat de sarcina netă q de pe suprafața fazei și, pe de altă parte, cu traversarea interfeței pe care există un cîmp dipolar superficial având potențialul χ (v. fig. 2.1), potențialul electrochimic $\bar{\mu}_i^\alpha$ este:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\alpha + (\psi + \chi)\mathcal{F}z_i, \tag{2.3}$$

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + \emptyset z_i\mathcal{F}. \tag{2.4}$$

Diferența de potențial χ constă în mod normal din suma contribuțiilor datorate asimetriilor în distribuția electronilor și nucleelor la suprafața metalului, χ_M și a orientării dipolilor moleculari (solvent sau gaz adsorbit) la suprafață, χ_d (fig. 2.2). Dacă p reprezintă componenta momentelor dipolare, diferența de potențial χ_d va fi dată de relația lui Helmholtz:

$$\chi_d = + \frac{4\pi n p}{D}, \tag{2.5}$$

unde n reprezintă numărul de dipoli de pe unitatea de suprafață (cm²), iar D — constanta dielectrică în stratul superficial. În mod normal, p descrește pe măsură ce n crește, din cauza polarizării mutuale a dipolilor avînd aceeași orientare și distanțe mici între ei.

Datorită faptului că ψ se poate măsura experimental, se mai definește P — termenul de potențial real al particulei în fază, cu următoarea relație:

$$P = u + \chi\mathcal{F}z. \tag{2.6}$$

Comparînd ecuațiile (2.6) și (2.3) rezultă că P reprezintă variația totală de energie înregistrată la pătrunderea unei particule încărcate, venind de la infinit, în mediul aflat în stare neîncărcată; menționăm că $\psi = 0$, numai atunci cînd $q = 0$.

Exemple de potențial reale sînt: travaliul de extracție (cu semn schimbat) al electronului din metal și entalpia liberă de solvatare a ionilor, pornind de la atomi gazoși.

Potențialul exterior ψ sau potențialul Volta corespunde în mod normal cu interacțiunea dintre particula încărcată și corpul încărcat și variază cu distanța r de la corp, conform egalității $\psi = q/r$, în vid sau q/Dr, în mediul cu constanta dielectrică D. Potențialul Volta este accesibil măsurărilor experimentale. La distanțe r cuprinse între 1 și 10 nm, potențialul asociat cu sarcinile de semn opus, induse pe suprafața metalului, poate deveni important și este determinat de relația: $\psi_i = q/4r$.

Potențialul superficial χ nu este accesibil măsurătorilor; el rezultă din experiența teoretică schițată în figura 2.1 și este legat exclusiv de traversarea unui strat dipolar. Efectele asociate cu această, traversare nu sînt separabile, în realitate, de interacțiunile cu interiorul fazei materiale constituită, de exemplu, de soluția de electrolit, ignorate în mod deliberat în experiența teoretică amintită.

Potențialul de suprafață poate fi evaluat numai teoretic. Schimbările în potențialul de suprafață ($\Delta\chi$) se pot determina, de exemplu, prin măsurători ale variației travaliului de extracție a electronului din metalul pe a cărui suprafață s-au realizat diverse fracțiuni de acoperire cu gaz adsorbit. De obicei, $\Delta\chi$ se determină pentru grade de acoperire θ cuprinse între 0,2 și 1. Deoarece χ_d se referă la dipolii superficiali ai substanței adsorbite, rezultă că $\chi_d \to 0$, dacă $n \to 0$ (pentru $\theta \to 0$). În schimb χ total ($= \chi_d + \chi_M$) nu trebuie să tindă neapărat în aceste condiții spre zero, deoarece chiar și la interfața metal/vacuum există întotdeauna o anumită disimetrie în distribuția nucleelor și electronilor (v.fig. 2.2).

Deoarece potențialul de suprafață χ nu este măsurabil, orice parametru care îl conține pe acesta, va fi și el inaccesibil măsurătorilor experimentale. Din acest motiv, nici potențialul intern ϕ ($= \psi + \chi$) nu poate fi măsurat experimental.

2.1.2. ELECTROZI ȘI FEM

2.1.2.1. ECUAȚIA LUI NERNST, POTENȚIALE DE ELECTROD RELATIVE. ELECTROZI DE REFERINȚĂ

Fie reacția de transfer a z electroni:

$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M \tag{2.1}$$

la interfața M/M^{z+}. Cînd condiția de echilibru termodinamic este satisfăcută, potențialele electrochimice pentru stările inițială și finală ale reacției sînt egale și:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_{e^-} = \mu_M, \tag{2.7}$$

deoarece potențialul electrochimic $\bar{\mu}_M$ al atomilor neutri se confundă cu potențialul lor chimic. Să explicităm din nou potențialele electrochimice:

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}} + z\mathcal{F}\phi_S \tag{2.8}$$

și

$$\bar{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - \mathcal{F}\phi_M; \tag{2.9}$$

ϕ_M și ϕ_S reprezintă mereu potențialele interne (Galvani) ale celor două faze. Introducînd aceste valori în ecuația (2.7), se obține:

$$\mu_{M^{z+}} + z\mu_{e^-} + z\mathcal{F}(\phi_S - \phi_M) = \mu_M. \tag{2.10}$$

Introducînd $\Delta\phi_e = \phi_M - \phi_S$, se mai obține:

$$\Delta\phi_e = \frac{1}{z\mathcal{F}}(\mu_{M^{z+}} + z\mu_{e^-} - \mu_M) = -\frac{\Delta G}{z\mathcal{F}}. \tag{2.11}$$

Reamintind expresia generală a potențialului chimic:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

și luînd în considerare că atomii de metal în metal, ca și electronii, se găsesc în stare standard, activitățile a_M și a_{e^-} sînt unitare, și ecuația (2.11) devine:

$$\Delta\phi_e = \frac{\mu^0_{M^{z+}} + z\mu^0_{e^-} - \mu^0_M}{z\mathcal{F}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a_{M^{z+}}, \tag{2.12}$$

sau

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi_e^0 + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln a_{M^{z+}} \text{ (ecuația lui Nernst)} \tag{2.13}$$

cu

$$\Delta\Phi_e^0 = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 + z\mu_{e^-}^0 - \mu_M^0}{z\mathcal{F}} = -\frac{\Delta G^\circ}{z\mathcal{F}}. \tag{2.14}$$

Așa cum apare scrisă în egalitatea (2.13), ecuația lui Nernst nu poate servi în scopuri experimentale și pentru ilustrare se consideră reacția de transfer electronic $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$.

Aplicînd ecuația lui Nernst se obține:

$$\Delta_{Cu,S}\,\Phi_e = \Delta_{Cu,S}\,\Phi_e^0 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{Cu^{2+}}. \tag{2.15}$$

Asociind interfața Cu/Cu^{2+} cu o a doua interfață, se obține o pilă, a cărei diferență de potențial totală este măsurabilă experimental. Dacă a doua interfață nu este polarizabilă, adică potențialul său nu se depărtează semnificativ de la valoarea de echilibru, atunci cînd prin ea se scurge un curent foarte mic, contribuția sa la căderea de potențial totală este constantă și potențialul interfeței Cu/Cu^{2+} se poate calcula. Să alegem ca electrod nepolarizabil (la mici densități de curent) electrodul normal de hidrogen. Acesta (fig. 2.3) constă dintr-un fir de platină platinată (Pt/pt), scufundat într-o soluție de ioni H^+ ($a_{H^+} = 1$) și scăldat de un curent de hidrogen gazos avînd presiunea normală ($p_{H_2} = 1$ atm). Pila (fig. 2.4) se poate simboliza prin următorul lanț electrochimic:

$$Cu'/Pt/pt,\ H_2(p_{H_2} = 1)H^+(a_{H^+} = 1)Cu^{2+}/Cu.$$

Diferența de potențial totală E de-a lungul întregii pile, în condițiile de echilibru a electrozilor, se compune aditiv din următoarele căderi de potențial:

$$E = \Delta_{Cu,Cu'}\,\Phi = \Delta_{Cu,S}\,\Phi_e + \Delta_{S,Pt}\,\Phi_e^0 + \Delta_{Pt,Cu'}\,\Phi; \tag{2.16}$$

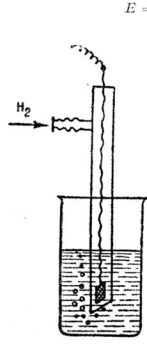


Fig. 2.3. Electrod de hidrogen.

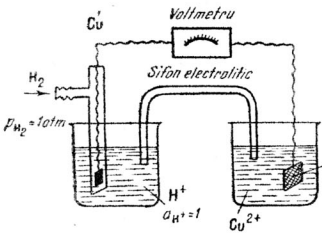


Fig. 2.4. Pilă galvanică obținută prin asocierea electrodului de cupru cu un electrod de referință.

E se mai numește și forță electromotoare (FEM). În calcul nu s-a luat în considerare diferența de potențial ce se manifestă la joncțiunea celor două soluții ; ea se consideră minimizată prin procedee practice bine cunoscute (de exemplu, utilizarea unui sifon electrolitic, ce conține o soluție de sare mono-monovalentă, în care cationul și anionul posedă mobilități sensibil egale, v. secț. următoare).

În mod asemănător, dacă activitatea ionilor Cu^{2+} este unitară ($a_{Cu^{2+}} + = = 1$), se mai poate scrie :

$$E^\circ = \Delta_{Cu,S}\Phi_e^0 + \Delta_{S,Pt}\Phi_e^0 + \Delta_{Pt,Cu'}\Phi. \tag{2.17}$$

Deoarece electrodul de hidrogen este nepolarizabil, $\Delta_{S,Pt}\,\Phi_e^0$ este constant la temperatură dată ; la fel este și potențialul de contact $\Delta_{Pt,Cu}\,\Phi$, deoarece el depinde numai de natura metalelor și este independent de ceea ce se întîmplă în soluție.

Comparînd ecuațiile (2.15), (2.16) și (2.17) se ajunge la expresia :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln a_{Cu^{2+}} \tag{2.18}$$

sau, în condiții de temperatură standard (T = 298 K), și transformînd logaritmii naturali în logaritmi zecimali, se obține :

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cu^{2+}}, \tag{2.19}$$

o expresie extrem de utilă practic. Ea permite calcularea FEM, E, la orice activitate a ionilor Cu^{2+}, dacă se cunoaște valoarea ei standard E°.

Cum se ajunge la o expresie ce conține mărimi accesibile măsurătorilor experimentale (2.19) pornind de la alta (2.15) ce conține mărimi imposibil de măsurat ? Răspunsul la această întrebare dezvăluie rezolvarea practică a exprimării potențialelor de electrod, prin adoptarea unui standard convențional, care este tocmai electrodul normal de hidrogen ($p_{H_2} = 1$ atm, $a_{H^+} = 1$) ; potențialul $\Delta\phi^0_{H_2/H^+}$ al acestuia este arbitrar considerat zero la toate temperaturile. Folosind această convenție, egalitatea (2.19) se mai poate scrie astfel :

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} \quad (25\,^\circ C). \tag{2.20}$$

În scara de potențiale astfel obținută, potențialul standard al reacției $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ valorează + 0,337 V, iar a reacției $Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Zn$, − 0,763 V. De aici înainte se vor utiliza simbolurile ε și respectiv ε°, pentru potențialele actuale și normale exprimate în scara electrodului de hidrogen normal (EHN).

S-a menționat cerința de nepolarizabilitate care să caracterizeze electrodul de referință. O interfață nepolarizabilă se caracterizează printr-o constanță a căderii de potențial sau printr-o variație neînsemnată a ei la trecerea curentului ; se spune că interfața nu se polarizează.

Trebuie să se menționeze că electrodul de hidrogen nu este singurul utilizat ca standard de potențial. Din cauza manipulării sale mai greoaie, sînt preferate alte standarde (tab. 2.1), printre care cel mai frecvent întîlnit este electrodul de calomel saturat (electrod de specia a II-a), alcătuit în felul următor :

$$Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}.$$

Compoziția și potențialele unor electrozi standard de specia a doua

Electrodul	(V, la 25 °C)
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$	0,2444
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 1 N	0,2901
$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ 0,1 N	0,3337
$Ag/AgCl/HCl$ ($a_{HCl} = 1$)	0,2224
$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ ($a_{H_2SO_4} = 1$)	0,6156

Potențialul stabil, ușor reproductibil și o lipsă a polarizării trebuie să caracterizeze și aceste standarde de electrozi de specia a II-a. Prelucrarea potențialului la electrodul de mercur se face cu ajutorul unui fir de platină, aflat în contact cu mercurul, deasupra căruia se găsește amestecul de Hg_2Cl_2 și KCl solide și soluție de KCl avînd concentrația determinată; aceasta din urmă fixează valoarea potențialului de electrod (v.tab. 2.1).

Spre deosebire de electrodul Cu/Cu^{2+}, numit și de specia întîi, reversibil în raport cu ionii proprii, electrozii de referință de specia a doua sînt reversibili în raport cu anionul electrolitului ușor solubil cu care se găsesc în contact și a cărui concentrație apare explicit în ecuația care exprimă potențialul de electrod. Să considerăm de exemplu, electrodul de Ag/AgCl/ /HCl, în care reacția potențial activă este:

$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{solid} + e^-, \tag{2.11}$$

iar potențialul de electrod se calculează cu egalitatea:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + 0{,}059 \lg a_{Ag^+}. \tag{2.21}$$

Ținînd seamă de produsul de solubilitate P_{AgCl} al AgCl greu solubile,

$$P_{AgCl} = a_{Ag^+} + \cdot a_{Cl^-} \tag{2.22}$$

mai avem:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + 0{,}059 \lg P_{AgCl} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-} \tag{2.23}$$

Deoarece P_{AgCl} este constant la temperatură determinată, se mai poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ_{Ag,AgCl} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}. \tag{2.24}$$

Se observă că într-adevăr electrodul este reversibil față de ionul Cl^-. Stabilitatea potențialului de electrod la trecerea curentului se explică prin efectul depolarizant al AgCl. Astfel, dacă electrodul are rol de catod, are loc reducerea $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$; compensarea micșorării de concentrație a ionilor Ag^+ de la interfață se face imediat, prin dizolvarea unei cantități echivalente de AgCl, corp de fund, rezultatul global fiind constituit de apariția de ioni Cl^-. Dimpotrivă, dacă sensul curentului este contrar, la interfață se petrece oxidarea argintului, $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$; soluția fiind saturată în ionii Ag^+, pentru a se păstra constanța produsului de solubilitate, ionii Ag^+ formați vor fi precipitați de ionii Cl^-.

Se cunosc și electrozi de ordinul întîi reversibili în raport cu anionul, cum ar fi electrodul de oxigen și cei de halogen, numiți și electrozi de gaz. Tot electrod de gaz este și electrodul de hidrogen, unde potențial activi sînt ionii hidrogen.

Preluarea potențialului de electrod revine unui conductor metalic, inert chimic, avînd și rol electrocatalitic în atingerea regimului de echilibru al electrodului. Potențialul metalului trebuie să fie independent de activitatea celorlalți ioni din soluție și în particular de ionii proprii. Funcția electrocatalitică trebuie să fie specifică pentru reacția potențial activă, metalul fiind indiferent față de alte reacții ce se pot desfășura în sistem. În sfîrșit, metalul trebuie să prezinte o mare suprafață specifică, ceea ce se realizează prin electrodepunere microcristalină; metalul care satisface în cea mai largă măsură condițiile exprimate mai sus este platina platinată. Trebuie să se menționeze că electrozii de gaz sînt foarte sensibili la modificările suprafeței, în special față de otrăvurile catalitice și, de aceea, se cer luate o serie de precauții, nu lipsite de dificultăți, pentru o funcționare corectă a lor.

Reacția potențial activă a electrodului de hidrogen este:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2, \tag{2.III}$$

iar potențialul de electrod se calculează cu ecuația:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon^0_{H^+/H_2} + \frac{0{,}059}{2} \lg \left(a^2_{H^+}/p_{H_2}\right). \qquad (25\,^\circ C) \tag{2.25}$$

Deoarece $\varepsilon^0_{H^+/H_2} = 0$, rezultă că:

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = 0{,}059 \lg(a_{H^+}/p^{1/2}_{H_2}), \tag{2.26}$$

iar în cazul particular al presiunii parțiale $p_{H_2} = 1$ atm,

$$\varepsilon_{H^+/H_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+} = -0{,}059\ pH. \tag{2.27}$$

Electrodul de oxigen, simbolizat $OH^-/O_2/Pt$, al cărui proces potențial activ se poate scrie astfel:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-, \tag{2.IV}$$

are potențialul exprimat prin relația:

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{OH^-/O_2} + \frac{0{,}059}{4} \lg \left(p_{O_2}/a^4_{OH^-}\right), \qquad (25\,^\circ C) \tag{2.28}$$

unde

$$\varepsilon^0_{OH^-/O_2} = +0{,}401 \text{ V/EHN, la } 25\,^\circ C, \text{ dacă } p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$$

$$\varepsilon_{OH^-/O_2} = 0{,}401 - 0{,}059 \lg a_{OH^-}. \tag{2.29}$$

În realitate, realizarea unui electrod de oxigen care să aibă potențialul exprimat prin relația lui N e r n s t este o sarcină foarte dificilă, dacă nu imposibilă, din cauza suprapunerii unor reacții perturbatoare, cum ar fi cea de formare a peroxizilor HO_2^- sau a constituirii unor filme de oxid de metal. De acest neajuns nu face excepție nici platina, considerată metal „nobil".

Luînd în considerare procesul de formare a ionilor HO_2^-,

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^- \qquad (2.V)$$

și exprimînd potențialul de electrod aferent,

$$\varepsilon_{HO_2^-OH^-/O_2} = \varepsilon^0_{HO_2^-,\,OH^-/O_2} + \frac{0{,}059}{2} \lg (p_{O_2}/a_{HO_2^-} a_{OH^-}), \qquad (2.30)$$

unde $\varepsilon_{HO_2^-,\,OH^-/O_2} = 0{,}076$ V/EHN, se înțelege de ce valoarea experimentală a potențialului electrodului de oxigen nu concordă cu cea calculată cu ecuația (2.28); în realitate, există un potențial mixt, derivat din cele două reacții potențial active de mai sus.

În mod analog, electrodul de clor (sau de halogen) are potențialul fixat de reacția:

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-, \qquad (2.VI)$$

și valoarea calculabilă cu ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon_{Cl^-/Cl_2} = \varepsilon^0_{Cl^-/Cl_2} + \frac{0{,}059}{2} \lg (p_{Cl_2}/a^2_{Cl^-}), \qquad (25\,^\circ C) \qquad (2.31)$$

unde $\varepsilon^0_{Cl^-/Cl_2} = +1{,}3595$ V/EHN, la 25°C; valoarea puternic pozitivă a electrodului de clor creează dificultăți pentru găsirea metalului inert utilizabil la acest electrod.

În tabelul 2.2 sînt date cîteva potențiale de electrod standard, ε°. Pe baza acestui tabel se poate stabili o ierarhie a reactivității metalelor; la una din extreme se situează alcalinele, metale extrem de reactive și avînd valori ε° negative, iar la cealaltă, metalele nobile, inerte chimic și caracterizate prin valori pozitive. Ierarhia consemnată de tabel cunoaște unele limitări, datorită unor factori cinetici, chiar dacă din punct de vedere termodinamic ea este ireproșabilă. Tot prin valori pozitive se caracterizează și electrozii de gaze. Ultima coloană cuprinde coeficienții de temperatură ai potențialelor normale standard.

2.1.2.2. POTENȚIALE ȘI ELECTROZI REDOX

Reacțiile de electrod care determină potențialele electrozilor de ordinul întîi sau superior sînt procese de transfer de sarcină eterogene. Atunci cînd reacția de transfer are loc în mediu omogen și deci atît donorul cît și acceptorul de electroni se găsesc în soluție, electrodul se numește *redox*. Pentru preluarea potențialului se folosește un fir de metal inert (platină sau aur). Față de electrozii redox, care se pot numi și electrozi ion-ion, electrozii metal-ion se diferențiază prin aceea că forma lor redusă este constituită din atomi de metal, avînd activitatea constantă, iar electrozii gaz-ion, cu excepția celui de hidrogen, prin aceea că forma oxidată este alcătuită din molecule neutre. Deosebirea însă nu este decît formală, deoarece în ultimă instanță, reacția potențial activă este, în toate cazurile, un proces de transfer de sarcină.

Potențiale de electrod normale, standard și coeficienții lor de temperatură

Electrodul	RPA*	ε°(V/*EHN*)	$\frac{d\varepsilon^\circ}{dt} \cdot 10^3$ (V/gr)
N_3^-/N_2, Pt	$3/2N_2 + e^- = N^-$	−3,2	—
Li^+/Li	$Li^+ + e^- = Li$	−3,045	−0,534
Rb^+/Rb	$Rb^+ + e^- = Rb$	−2,925	−1,245
Cs^+/Cs	$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,923	−1,197
K^+/K	$K^+ + e^- = K$	−2,925	−1,080
Ra^{2+}/Ra	$Ra^{2+} + 2e^- = Ra$	−2,916	−0,59
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,906	−0,395
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,866	−0,175
Na^+/Na	$Na^+ + e^- = Na$	−2,714	−0,772
La^{3+}/La	$La^{3+} + 3e^- = -La$	−2,522	+0,085
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,363	+0,103
Be^{2+}/Be	$Be^{2+} + 2e^- = Be$	−1,847	+0,565
HfO_2,H^+/Hf	$HfO_2 + 4H^+ + 4e^- = Hf + 2H_2O$	−1,7	—
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,662	+0,504
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	−1,628	—
Zr^{4+}/Zr	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	−1,529	—
V^{2+}/V	$V^{2+} + 2e^- = V$	−1,186	—
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	−1,180	−0,08
WO_4^{2-}/W	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = W + 8OH^-$	−1,05	—
Se^{2-}/Se	$Se + 2e^- = Se^{2-}$	−0,77	—
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,7628	+0,091
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	−0,744	+0,468
SbO_2^-/Sb	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Sb + 4OH^-$	−0,67	—
Ga^{3+}/Ga	$Ga^{3+} + 3e^- = Ga$	−0,529	+0,67
S^{2-}/S	$S + 2e^- = S^{2-}$	−0,51	—
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,4402	+0,052
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,4029	−0,093
Tl^+/Tl	$Tl^+ + e^- = Tl$	−0,3363	−1,327
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,277	+0,06
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,250	+0,06
Mo^{3+}/Mo	$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	−0,20	—
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,136	−0,282
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126	−0,451
Ti^{4+}, Ti^{3+}/Pt	$Ti^{4+} + e^- = Ti^{3+}$	−0,04	—
D^+/D_2, Pt	$D^+ + e^- = 1/2D_2$	−0,0034	—
H^+/H_2, Pt	$H^+ + e^- = 1/2H_2$	0,000	0,000
Ge^{2+}/Ge	$Ge^{2+} + 2e^- = Ge$	+0,01	—
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337	+0,008
OH^-/O_2, Pt	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	+0,401	−0,44
Cu^+/Cu	$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,521	−0,058
I^-/I_2, Pt	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,5355	−0,148
Te^{4+}/Te	$Te^{4+} + 4e^- = Te$	+0,56	—
Rh^{2+}/Rh	$Rh^{2+} + 2e^- = Rh$	+0,60	—
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,788	—
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,7991	−1,000
Hg_2^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854	—
Pd^{2+}/Pd	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0,987	—
Br^-/Br_2, Pt	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,0652	−0,629
Pt^{2+}/Pt	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,2	—
Cl^-/Cl_2, Pt	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,3595	−1,250
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,498	—
Au^+/Au	$Au^+ + e^- = Au$	+1,691	—
H^-/H_2, Pt	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	+2,2	—
F^-/F_2, Pt	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87	−1,830

* RPA : reacții potențial active

Fie, de exemplu, o reacție redox oarecare:

$$O + ze^- \rightleftharpoons R, \tag{2.VII}$$

unde prin O și R s-au simbolizat formele oxidată și respectiv redusă ale aceleași substanțe. Se poate arăta că potențialul redox al reacției se calculează cu egalitatea:

$$\varepsilon_{O/R} = \varepsilon^0_{O/R} + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_O}{a_R} \tag{2.32}$$

Potențialul standard $\varepsilon^0_{O/R}$ se obține în cazul particular $a_O = a_R = 1$, la 25°C. Exemple concrete ne oferă procesele:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \tag{2.VIII}$$

sau

$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} \tag{2.IX}$$

Potențialul redox corespunzător echilibrului dintre ionii aceluiași metal aflați în stări de oxidare diferite, se poate calcula atunci cînd se cunosc potențialele de electrod $\varepsilon_{M^{x+}/M}$ și $\varepsilon_{M^{y+}/M}$, unde M^{x+} și M^{y+} simbolizează stările de oxidare diferite. Să alegem sistemul $Cu/Cu^+/Cu^{2+}$.

Cînd cuprul metalic vine în contact cu o soluție care conține ionii Cu^{2+}, sistemul evoluează astfel, încît prin transferul de sarcină

$$Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+, \tag{2.X}$$

să se stabilească un echilibru caracterizat printr-o diferență de potențial la interfață, ε, care să satisfacă ecuațiile ce exprimă potențialele de electrod următoare:

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cu^{2+}}, \tag{2.33}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^+/Cu} + 0{,}059 \lg a_{Cu^+}, \tag{2.34}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^+} 0{,}059 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}}, \tag{2.35}$$

corespunzătoare reacțiilor:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu; \quad \Delta G_1 \tag{2.XI}$$

$$Cu^+ + e^- = Cu; \quad \Delta G_2 \tag{2.XII}$$

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+; \quad \Delta G_3 \tag{2.XIII}$$

Se observă că ultima reacție se poate obține prin scăderea celei de-a doua din prima. De aceea, dacă se notează cu ΔG_1, ΔG_2 și ΔG_3, entalpiile libere ale reacțiilor, entalpia liberă a ultimei se poate calcula din diferența celorlalte două:

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2. \tag{2.36}$$

Metoda nu se poate aplica însă potențialelor de electrod particulare, pentru că potențialul este o mărime intensivă. Produsele $z\varepsilon$, unde z reprezintă numărul electronilor transferați, sînt în schimb extensive. Deci:

$$\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 2\,\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^0_{Cu^+/Cu}. \tag{2.37}$$

Cunoscînd valorile $\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}377$ V/EHN și $\varepsilon^0_{Cu^+/Cu} = 0{,}521$ V/EHN, rezultă că:

$$\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu^+} = 2 \cdot 0{,}337 - 0{,}521 = 0{,}153 \text{ V/EHN}.$$

Dacă electrodul de cupru se găsește în echilibru cu o soluție de ioni cuprici avînd $a_{Cu^{2+}} = 1$, la 25°C, activitatea ionilor cuproși, a_{Cu^+}, se poate calcula cu ajutorul relației (2.34):

$$0{,}337 = 0{,}521 + 0{,}059 \lg a_{Cu^+},$$

de unde:

$$a_{Cu^+} \simeq 8 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l}.$$

Cunoscînd activitatea de echilibru a ionilor cuproși, se poate calcula constanta de echilibru a reacției:

$$Cu^{2+} + Cu \rightleftharpoons 2Cu^+ \qquad (2.X)$$

$$K = \frac{a^2_{Cu^+}}{a_{Cu^{2+}}} = 6{,}4 \cdot 10^{-7}. \qquad (2.38)$$

Potențialul redox de echilibru este atins relativ repede dacă procesul de transfer de sarcină este îndeajuns de rapid. Uneori, așa cum se întîmplă, de exemplu, cu amestecul sulfat-sulfit, în sistem nu se stabilește un potențial definit.

Tabelul 2.3 cuprinde potențialele redox standard ale unor reacții; valorile sînt date în ordinea crescătoare a potențialului de electrod și completează, de fapt, pe cele prezentate în tabelul 2.2. Cu cît potențialul redox este mai pozitiv, cu atît sistemul posedă o putere oxidantă mai accentuată; un agent oxidant este capabil să oxideze orice agent reducător aflat deasupra lui

Tabelul 2.3

Potențiale redox standard ale unor reacții exprimate în ordinea crescătoare a puterii oxidante

Reacția		Reacția	
$H_2PO_2^- + e^- \rightleftharpoons P + 2OH^-$	−1,82	$HgO + H_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + Hg$	0,0984
$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 3e^- \rightleftharpoons P + 5OH^-$	−1,71	$Pd(OH)_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pd + 2OH^-$	0,1
$SO_3^{2-} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,92	$2NO_3^- + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons N_2O + 6OH^-$	0,15
$TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti + 2H_2O$	−0,86	$Co(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	0,2
$ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- \rightleftharpoons Re + 8OH^-$	−0,81	$PbO_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$	0,28
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons AsO_2^- + 4OH^-$	−0,71	$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2OH$	0,49
$HPbO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 3OH^-$	−0,54	$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$	0,559
$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0,49	$Ag_2O_3 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2AgO + 2OH^-$	0,74
$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se$	−0,36	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^+ + 2OH^+$	0,90
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCOOH$	−0,2	$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons I^+ + 3H_2O$	1,085
$CrO_4^{2-} + 4H_2I + 3e^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH$	−0,12	$ClO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} Cl_2 + 4H_2O$	1,34
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Te + 6OH^+$	−0,02	$MnO_4^- + 8H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{3+} + 4H_2O$	1,49
$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$	0,000	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
		$O + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,42
		$\frac{1}{2} F_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HF$	3,03

în serie și reciproc, orice reducător poate reduce oxidanții situați dedesubtul lui. În calculele efectuate nu trebuie ignorat faptul că tabelul conține potențiale normale standard și că valorile actuale dintr-un sistem dat se obțin luînd în considerare activitățile (concentrațiile) partenerilor și aplicînd ecuația lui Nernst.

Cunoașterea potențialelor normale standard ε° permite calculul FEM standard E° și implicit a constantei de echilibru, pentru o reacție dată, prin compunerea a cîte două potențiale. De aceea, tabelele 2.2 și 2.3 conțin un număr considerabil de informații într-un spațiu restrîns; de exemplu 100 de valori permit calcularea constantelor de echilibru pentru 4950 reacții diferite.

2.1.2.3. ASOCIERI DE ELECTROZI. DETERMINAREA FEM. TERMODINAMICA PILELOR GALVANICE

Prin asocierea a doi electrozi se obține o pilă galvanică. La realizarea unei pile galvanice se ia în considerare întotdeauna scopul căruia îi este destinată, și anume măsurătorilor de laborator sau generării de energie electrică. Celui dintîi aspect, avînd o importanță științifică incontestabilă, îi vor fi consacrate secțiunile 2.1.2.3—6, iar celui de al doilea, deținînd un rol esențial în viața omului civilizat și avînd un caracter preponderent tehnologic, îi va fi rezervată secțiunea 5.

Cea mai importantă caracteristică a unei pile galvanice este forța electromotoare (FEM), cu ajutorul căreia se pot obține o serie de mărimi esențiale referitoare la un sistem electrochimic dat. Prin măsurarea FEM a unor pile galvanice judicios construite, este posibilă determinarea pH-ului, a factorilor de activitate, a afinității chimice, a solubilității unei substanțe greu solubile etc.

Figura 2.5 ilustrează principiul măsurării FEM prin metoda opoziției. Un acumulator Ac menține o diferență de potențial de-a lungul firului calibrat și omogen BD; pila de cercetat P este legată în circuit, astfel încît propria-i FEM să se opună forței electromotoare a acumulatorului. Cu ajutorul cursorului C se caută o poziție pentru care galvanometrul G nu înregistrează scurgerea curentului electric; în această poziție, FEM E_P, a pilei, este echilibrată de căderea de potențial dintre BC, proporțională cu lungimea firului calibrat. Deoarece FEM a acumulatorului nu rămîne constantă în timp, se preferă eliminarea ei cu ajutorul unei pile standard (v. secț. următoare), caracterizată printr-o FEM, E_{PS}, stabilă și reproductibilă; fie C' noua poziție a cursorului, corespunzătoare echilibrării dintre FEM E_{Ac} a acumulatorului și FEM a pilei standard. Se pot scrie următoarele proporții:

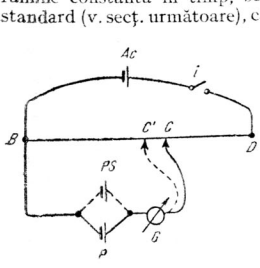


Fig. 2.5. Măsurarea FEM prin metoda compensației.

$$\frac{E_{Ac}}{E_P} = \frac{BD}{BC} \quad \text{și} \quad \frac{E_{Ac}}{E_{PS}} = \frac{BD}{BC'}. \qquad (2.39-40)$$

Substituind E_{Ac} dintr-una din proporții cu valoarea sa obținută din cealaltă și simplificînd, avem:

$$\frac{E_P}{E_{PS}} = \frac{BC}{BC'} \qquad (2.41)$$

de unde:

$$E_P = E_{PS}\frac{BC}{BC'}. \qquad (2.42)$$

În practică, *FEM* se măsoară cu ajutorul unor potențiometre care indică direct valoarea acesteia; firul calibrat este înlocuit cu rezistențe calibrate *RC*, legate în serie cu un fir glisor *FG*. Schema de principiu a unui asemenea potențiometru este redată în figura 2.6. Căderea totală de potențial se poate ajusta cu ajutorul rezistenței reglabile *R* și compensarea se realizează prin aducerea la zero a galvanometrului *G*, având în circuit o dată pila *P* și apoi pila standard *PS*.

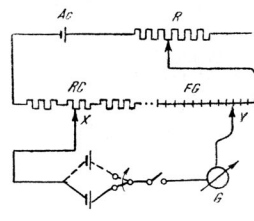


Fig. 2.6. Schema de principiu a unui potențiometru compensator.

Valoarea *FEM* a unei pile este determinată de diferența sau suma potențialelor de echilibru ε_1 și ε_2 ale electrozilor care intră în alcătuirea pilei, după cum reacțiile potențial active se scriu în același sens (catodic sau anodic) pentru ambii electrozi, sau, respectiv, în sens anodic și catodic:

$$E = \varepsilon_1 \pm \varepsilon_2. \tag{2.43}$$

Să aplicăm reacției electromotric active

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{2.XIV}$$

izoterma de reacție

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \tag{2.44}$$

unde:

$$Q = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \tag{2.45}$$

și să înlocuim, cf. ec. (2.11) și (2.14) pe $\Delta G = -zFE$ și pe $\Delta G^\circ = -zFE^\circ$; se obține:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = E^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d}; \tag{2.46}$$

$E^\circ = \varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0$, iar $a_i (i = A, B, C, D)$ sînt activitățile actuale ale speciilo respective.

Să luăm în discuție *pila Daniell—Iacobi*, alcătuită dintr-o lamă de cupru introdusă într-o soluție de sulfat de cupru și o lamă de zinc, scufundată într-o soluție de sulfat de zinc:

$$(+)Cu/Cu^{2+}/Zn^{2+}/Zn(-)$$

Cele două soluții sînt separate de o membrană poroasă. Reacția electromotric activă, reversibilă, constă în reducerea ionilor de cupru de către zincul metalic:

$$Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}. \tag{2.XV}$$

FEM se exprimă prin relația

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}; \tag{2.47}$$

activitățile metalelor, a_{Cu} și a_{Zn}, nu apar în argumentul logaritmului, deoarece sînt unitare.

Travaliul electric maxim efectuat de reacția din pilă prin trecerea a $z\mathcal{F}$ coulombi sub căderea de potențial maximă E, valorează $z\mathcal{F}E$ și, după cum se știe, este egal cu scăderea de entalpie liberă $-\Delta G$ ce însoțește reacția electromotrice activă. El este inferior acestei valori atunci cînd pila debitează un curent finit, din cauza fenomenului de polarizare a electrozilor, soldat cu deplasarea potențialelor de la valoarea de echilibru.

Ca exemplu de pilă ireversibilă poate servi pila Volta:

$$(+)Cu/H_2SO_{4,aq}/Zn(-),$$

unde procesul electromotric activ constă în reducerea hidrogenului de către zincul metalic:

$$2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad (2.XVI)$$

și nu este reversibil atunci cînd pila, devenită celulă de electroliză, este străbătută de un curent contrar; în ultimul caz, reacția declanșată în pilă constă în dizolvarea cuprului și reducerea ionilor hidrogen pe electrodul de zinc:

$$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2 \qquad (2.XVII)$$

Reamintind relația Gibbs—Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \qquad (2.48)$$

și înlocuind:

$$-\Delta G = z\mathcal{F}E$$

se obține

$$-z\mathcal{F}E = \Delta H - z\mathcal{F}T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \qquad (2.49)$$

sau

$$-\Delta H = z\mathcal{F}E - z\mathcal{F}T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \qquad (2.50)$$

Membrul sting al ecuației (2.50) reprezintă scăderea de entalpie a reacției generatoare de curent, iar în membrul drept, alături de energia sau travaliul electric maxim, există un termen care reprezintă energia pe care pila o degajă sub formă de căldură, în condiții reversibile de funcționare. Această mărime nu este accesibilă experimental, deoarece un schimb de sarcină finit nu se poate realiza în condiții de reversibilitate. Ea se poate evalua prin măsurarea coeficientului de temperatură $(\partial E/\partial T)_p$ al FEM. Dacă E crește cu ridicarea temperaturii, pila absoarbe căldura ($\Delta H > 0$) în timpul funcționării și energia electrică ce se poate obține de la pilă este mai mare decît $-\Delta H: z\mathcal{F}E > |\Delta H|$. Este chiar posibil ca o reacție endotermă să devină o sursă de energie electrică, dacă valoarea $(\partial E/\partial T)_p$ este îndeajuns de pozitivă; asemenea cazuri sînt însă lipsite de importanță sub aspectul producerii de energie electrică. Tot aici trebuie să se menționeze că importanța relativă a termenului al treilea din ecuația (2.50) crește în domeniul temperaturilor ridicate.

Reacția electromotric activă:

$$2Ag + Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons 2Hg + 2AgCl \qquad (2.XVIII)$$

se poate studia cu precizie într-o pilă galvanică. La 25°C, se găsește $E=0{,}0455$ V și un coeficient de temperatură al *FEM*, $(\partial E/\partial T)_p=0{,}000238$ V/grad. Cu aceste valori se calculează:

$$z\mathcal{F}E = 0{,}0455 \cdot 96490 = 4390 \text{ j} (= -\Delta G),$$

și:

$$z\mathcal{F}T(\partial E/\partial T)_p = 96490 \cdot 298 \cdot 2{,}38 \cdot 10^{-4} = 6800 \text{ j};$$

de unde

$$-\Delta H = 4390 - 6800 = -2410 \text{ j}$$

sau

$$\Delta H = +578 \text{ cal}.$$

Mult mai frecvent există coeficientul de temperatură negativ, cînd energia electrică debitată de pilă este inferioară lui $-\Delta H$, deoarece o parte din entalpia de reacție se transformă în căldură, încălzind pila. Să considerăm reacția electromotric activă:

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O(g)$$

pentru care $\Delta H^\circ = -57{,}8$ kcal și $(\partial E/\partial T)_p = -2{,}75 \cdot 10^{-4}$ V/grad. Aplicarea ec. (2.50) duce la:

$$+57{,}8 = z\mathcal{F}E + z\mathcal{F}T \cdot 2{,}75 \cdot 10^{-4},$$

de unde:

$$-z\mathcal{F}E = \Delta G^\circ = -57{,}8 + 2 \cdot 23{,}06 \cdot 298 \cdot 2{,}75 \cdot 10^{-4}$$
$$= -57{,}8 + 3{,}78 = -54{,}02 \text{ kcal}.$$

și

$$E = \frac{54{,}02}{2 \times 23{,}06} = 1{,}17 \text{ V}.$$

În sfîrșit, atunci cînd $(\partial E/\partial T)_p = 0$, $-\Delta H = z\mathcal{F}E$, adică energia electrică realizabilă în pilă egalează căldura eliberată în reacția electromotric activă. Apropiată de această condiție este pila Daniell, unde FEM măsurată în condiții standard valorează 1,100 V, ceea ce corespunde unei variații de entalpie liberă $\Delta G^\circ = -50{,}4$ kcal, foarte apropiată de entalpia ΔH° a reacției dintre pulbere de zinc și sulfat de cupru, determinată calorimetric ($-51{,}82$ kcal).

Compararea ecuațiilor (2.48) și (2.49) conduce la expresia

$$\Delta S = \frac{z\mathcal{F}}{4{,}186}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \qquad (2.51)$$

unde factorul de conversie 4,1835 j = 1 cal este necesar dacă entropia de reacție ΔS se exprimă în cal/gr; ea permite calculul unei mărimi termodinamice prin intermediul unui parametru electrochimic sau reciproc. În sfîrșit, cunoașterea entalpiei de reacție ΔH și a entropiei de reacție ΔS, poate servi la calcularea *FEM*, E, dacă se aplică aceleași două relații (2.48) și (2.49).

FEM a pilelor în care au loc reacții la care participă sau rezultă gaze este sensibilă și la variații de presiune. Efectul presiunii se poate calcula cu următoarea egalitate termodinamică:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V_M. \qquad (2.52)$$

unde ΔV_M reprezintă variația de volum molar ce însoțește reacția. Folosind corespondența dintre ΔG și $z\mathcal{F}E$, se obține:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{0{,}10134\ \Delta V}{z\mathcal{F}} = -1{,}0503 \cdot 10^{-6}\frac{\Delta V}{z}, \quad [\text{volt/atm}] \tag{2.53}$$

unde ΔV se exprimă în cm³, iar coeficientul numeric conține și factorul de conversie de la cm³ × atm la volt × coul. Evident, efectul presiunii asupra FEM este neglijabil în reacțiile de pilă la care nu sînt implicate decît substanțe condensate.

2.1.2.4. PILE STANDARD

În scopul comparării unor *FEM* și al calibrării unor circuite de măsurare a *FEM* se adoptă anumite pile standard avînd valori foarte reproductibile și bine determinate ale *FEM*. Ca și electrozii de referință, o pilă standard trebuie să fie ușor realizabilă din substanțe chimice pure și să manifeste stabilitate în timp.

Cerințele menționate sînt satisfăcute printre altele și de pila Daniell-Iacobi, în care procesul electromotric activ este reversibil și se desfășoară cu ușurință în ambele sensuri; în plus *FEM* este ușor reproductibilă. Totuși pila nu poate fi recomandată în calitatea de standard, din cauza alterării anolitului și catolitului, în urma difuziei prin peretele poros separator. Chiar în cazul cînd difuzia este evitată, scurgerea continuă a unor curenți slabi determină modificări de concentrație a electrolitului. Variațiile de concentrație pot fi suprimate prin folosirea unor soluții saturate de electrolit, aflate în contact permanent cu sare solidă. Deoarece oferă față de pilă Daniell — Iacobi avantajul utilizării unui singur electrolit și posedă în același timp toate calitățile amintite mai sus, pila Weston (fig. 2.7). este pila standard unanim acceptată în măsurătorile de *FEM*.

Ea are următoarea alcătuire:

$$(-)\text{Hg,Cd(12,13\%Cd)/CdSO}_4\,\frac{8}{3}\,\text{H}_2\text{O}_{solid}\Big/\begin{matrix}\text{CdSO}_{4,aq}\\ \text{Hg}_2\text{SO}_{4,aq}\end{matrix}\Big\}\,sat/\text{Hg}_2\text{SO}_{4,solid}/\text{Hg}(+)$$

FEM a sa valorează 1,0185 V la 25°C și are un coeficient de temperatură $(\partial E/\partial T)_p = -4 \cdot 10^{-5}$V/gr, iar reacția electromotric activă este

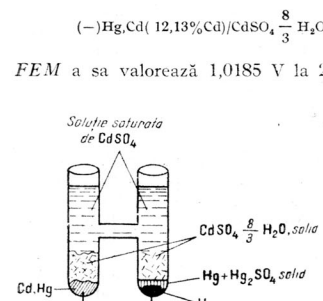


Fig. 2.7. Schema unei pile Weston.

$$\text{Cd}_{amalgam} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \frac{8}{3}\,\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \tag{2.XIX}$$

$$\rightleftharpoons \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\,\text{H}_2\text{O}_{solid} + 2\text{Hg}(z=2)$$

Electrozii sînt de Hg și amalgam de Cd, aflați în contact cu o soluție saturată de sulfat de cadmiu și sulfat mercuros, comună: cristalele de sulfat mercuros acoperă electrodul pozitiv de mercur, iar cele

de sulfat de cadmiu se găsesc deasupra ambilor electrozi. Prezența corpului de fund și deci caracterul saturat al soluției de electroliți se opune polarizării pilei la trecerea unor curenți de mică intensitate.

2.1.2.5. PILE DE CONCENTRAȚIE

Pilele galvanice ale căror forțe electromotoare se datorează diferenței de concentrație a unei specii metalice date la cei doi electrozi, scufundați într-o soluție comună de electrolit sau diferenței de concentrație a soluțiilor preparate din același electrolit și aflate în contact cu electrozi metalici identici, se numesc pile de concentrație.

Să considerăm următoarea pilă de amalgam de Tl:

$$(-)\underset{a_1}{\overset{\varepsilon_1}{Tl,\ Hg}}/TlNO_3/\underset{a_2}{\overset{\varepsilon_2}{Tl,\ Hg}}\ (+)$$

unde activitatea taliului din electrodul stîng, a_1, depășește activitatea a_2 a taliului din electrodul drept. Reacția electromotric activă constă în oxidarea, respectiv reducerea ionilor taloși la cei doi electrozi

$$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl_{amalgam}$$

în urma transportului spontan al taliului de la electrodul stîng la cel drept. *FEM* se calculează din diferența dintre potențialele celor doi electrozi, în care taliul se găsește la activități diferite:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^0_{Tl^+/Tl} + 0{,}059 \lg \frac{a_{Tl^+}}{a_1} \tag{2.54}$$

și

$$\varepsilon_2 = \varepsilon^0_{Tl^+/Tl} + 0{,}059 \lg \frac{a_{Tl^+}}{a_2}, \tag{2.55}$$

de unde:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0{,}059 \lg \frac{a_1}{a_2}. \tag{2.56}$$

La același rezultat se ajunge și pe cale termodinamică, dacă se exprimă scăderea de entalpie liberă $-\Delta G$ ce însoțește transportul unui atom gram de taliu de la activitatea a_1 la a_2:

$$-\Delta G = RT \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{2.57}$$

și combinarea ei cu egalitatea cunoscută $-\Delta G = z\mathcal{F}E$.

Ecuația (2.56) care exprimă *FEM* a unei asemenea pile de concentrație nu conține activitatea ionilor taloși din soluția de electrolit; aceeași valoare E se obține indiferent de natura sării taloase sau de concentrația ei.

Mult mai frecvente sînt pilele de concentrație unde diferența de concentrație se realizează între soluțiile de electrolit care scaldă electrozi identici. În acest caz pe lîngă potențialele ε_1 și ε_2 de la interfețele electrod-electrolit, se manifestă și potențialul de difuzie sau de joncțiune de la limita de separare a celor doi electroliți (v. secț. 1.3.2.8).

Să considerăm următoarea pilă de concentrație:

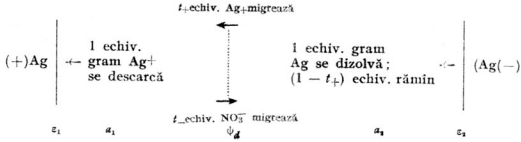
$$(+)\ Ag/AgNO_3 \underset{a_1 \quad > \quad a_2}{\nearrow} AgNO_3/Ag(-)$$

unde polul pozitiv este constituit de placa sau bagheta de argint scufundată în soluția mai concentrată. La închiderea circuitului, argintul se dizolvă la electrodul negativ și difuzînd prin soluție ca Ag^+ spre electrodul pozitiv, se depune pe acesta. Paralel, o fracțiune a curentului electric va fi transportată prin electrolit de către ionii NO_3^-, migrînd în sens contrar. Rezultatul net al acestor transporturi de substanță va fi egalarea concentrațiilor soluțiilor de $AgNO_3$. Avem de a face cu o pilă de concentrație în care scăderea entalpiei libere va fi măsurată de travaliul de diluție de la o concentrație la alta:

$$-\Delta G = RT \ln \frac{a_{1,Ag^+}}{a_{2,Ag^+}} + RT \ln \frac{a_{1,NO_3^-}}{a_{2,NO_3^-}} = 2RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}, \tag{2.58}$$

unde f_1 și f_2 reprezintă factorii de activitate ai nitratului de argint la concentrațiile molare c_1 și c_2.

Prin trecerea unui faraday prin pila galvanică, se petrec transformările schițate mai jos:



unde t_+ și t_- sînt numerele de transport ale cationului și respectiv anionului. Însumarea acestor efecte conduce la concluzia că, pentru fiecare faraday, variația de entalpie liberă valorează

$$\begin{aligned} -\Delta G &= [t_- + (1 - t_+)] RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}, \\ -\Delta G &= 2t_- RT \ln \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}. \end{aligned} \tag{2.59}$$

deoarece $t_- \neq t_+$ și $t_+ = 1 - t_-$. (În soluția mai diluată au apărut în plus $(1 - t_+)$ echivalenți Ag^+ și au dispărut t_- echivalenți ioni NO_3^-). Trecînd la *FEM*, *E*, se obține:

$$E = 2t_- 0{,}059 \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}. \tag{2.60}$$

Pila este reversibilă cu anionul (NO_3^-) mai mobil decît cationul Ag^+.

Dacă $t_+ > t_-$, pila va fi reversibilă în raport cu cationul și, pentru tipul de electrolit 1 : 1 valent, *FEM* este de forma:

$$E = 2t_+ 0{,}059 \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}. \tag{2.61}$$

Să revenim la expresia potențialului de difuzie (v. ec. 1.208b) în care să facem înlocuirile $c_{i,d} = c_2$ și $c_{i,0} = c_1$. Prin scăderea potențialului de

difuzie din *FEM* a pilei cu transport, se obține valoarea *FEM* a pilei de concentrație fără transport.

$$E' = 0{,}059 \lg \frac{f_1 c_1}{f_2 c_2}. \qquad (2.62)$$

Introducînd valoarea numărului de transport a ionilor NO_3^- ($t_{NO_3^-} = 0{,}53$) și considerînd raportul $a_1/a_2 = 10 : 1$ potențialul standard $\Delta\psi_d$, la 25°C are valoarea:

$$\Delta\psi_d = 0{,}06 \cdot 0{,}059 = +0{,}0035 \text{ V} = +3{,}5 \text{ mV}.$$

Experiența demonstrează că în cazul special al pilelor care conțin aceeași sare la concentrații diferite, potențialul de difuzie este practic constant și reproductibil. În alte cazuri însă, lucrurile se schimbă și s-a găsit că $\Delta\psi_d$ depinde de felul în care se realizează joncțiunea lichidă. Pila:

$$\text{Ag, AgCl}_{(solid)} \,/\, \underset{0{,}1M}{\text{HCl}} \,/\, \underset{0{,}1M}{\text{KCl}} \,/\, \text{AgCl}_{solid}\text{, Ag}$$

a servit pentru studierea acestui efect. Se observă că soluțiile de electrolit conțin un ion comun (Cl^-). Dacă activitatea acestuia ar fi aceeași în cele două soluții, *FEM* măsurată ar fi egală tocmai cu potențialul de difuzie. Se arată că:

$$E = \Delta\psi_d = 0{,}059 \lg \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = 0{,}0268 \text{ V}, \qquad (2.63)$$

unde Λ_1 și Λ_2 sînt conductibilitățile echivalente ale soluțiilor de HCl și respectiv KCl.

În cercetările experimentale se folosesc diverse tipuri de joncțiune între soluțiile pilelor de concentrație, dintre care se pot menționa următoarele:

— *joncțiune dinamică*, unde electroliții se scurg lent peste electrozi și acolo unde se întîlnesc sînt evacuați printr-un tub lateral;

— *joncțiune statică*, așa cum arată figura 2.8; contactul dintre electrolitul mai concentrat (mai dens) al electrodului *1* și cel mai ușor al electrodului *2*, se realizează în zona *B* a sistemului de legătură. Potențialul de difuzie la joncțiunea statică variază în general puțin cu timpul, iar construcția tubului de legătură permite reînnoirea limitei de separare dintre electroliți, excesul de lichid scurgîndu-se prin tubul lateral *A*;

— *joncțiune prin membrană poroasă* (porțelan poros, frită, hîrtie de filtru).

Cele 3 tipuri de joncțiune dau valori foarte apropiate ale potențialului de difuzie, rareori mai depărtate cu 1 mV de la valoarea teoretică.

În multe pile limitele de separare dintre electroliți sînt mai complexe decît cea discutată; deseori se întîlnesc electroliți ce nu conțin ioni comuni de cele două părți ale joncțiunii. Condițiile în care are loc difuzia sînt de astă dată mai complicate, tratarea teoretică este obligată la aproximări din cauza necunoașterii coeficienților de activitate individuali, iar valorile experimentale sînt rareori constante și reproductibile. Soluția adoptată de obicei constă în minimizarea potențialului de

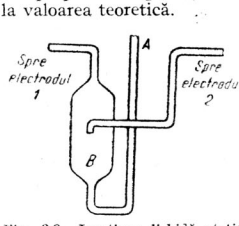


Fig. 2.8. Joncțiune lichidă statică în pile de concentrație.

difuzie, prin interpunerea unui sifon electrolitic ce conține o soluție concentrată (de obicei saturată) de KCl ; deoarece mobilitățile ionilor Cl^- și K^+ sînt foarte apropiate, iar concentrația soluției de KCl (4,2*M*) net superioară concentrațiilor la care se găsesc de regulă cei doi electroliți, potențialul de difuzie va fi mic și constant. Atunci cînd soluția de KCl nu este utilizabilă, ea se înlocuiește cu o soluție concentrată de azotat de amoniu sau KNO_3.

Convenim să simbolizăm suprimarea potențialului de difuzie pe această cale prin trasarea a două oblice paralele între cei doi electrozi care intră în alcătuirea pilei :

$$M_1/M_1^{z+}//M_2^{z'+}/M_2$$

2.1.2.6. APLICAȚII ALE MĂSURĂTORILOR DE FEM

2.1.2.6.1 MĂSURAREA ELECTROMETRICĂ A *p*H-ULUI. ELECTROZI INDICATORI CU MEMBRANĂ

Prin alcătuirea unor pile adecvate în care potențialul de difuzie este practic suprimat, se poate determina activitatea ionilor H^+ din soluție. Fie de exemplu pila :

$$\underset{a_1 > a_2}{\text{Pt, } H_2/H^+//H^+/H_2\text{, Pt}}$$

și să considerăm $a_1 = 1$. *FEM* a pilei de concentrație valorează :

$$E = 0{,}059 \lg \frac{1}{a_2}\,,$$
$$E = 0{,}059(-\lg a_2). \tag{2.64}$$

Cum prin definiție $-\lg a_{H^+} = p\text{H}$, rezultă că :

$$E = 0{,}059\ p\text{H}, \tag{2.65}$$

de unde

$$p\text{H} = \frac{E}{0{,}059}\,. \tag{2.66}$$

S-a menționat că în practică se preferă înlocuirea electrodului normal de hidrogen cu electrozi standard mai ușor de mînuit. Astfel, introducerea în circuit a electrodului de calomel saturat, conduce la următoarea pilă galvanică :

$$(-)\text{Pt, } H_2/H^+//KCl_{sat}\,Hg_2Cl_{2,\,sat}/KCl_{solid}\,Hg_2Cl_{2,\,solid}/Hg(+)$$

având *FEM* :

$$E = \varepsilon_{cal} - \varepsilon_{H^+/H_2}$$
$$E = 0{,}2444 - 0{,}059 \lg a_{H^+}\ (p_{H_2} = 1 \text{ atm și } 25\,^\circ\text{C}) \tag{2.67}$$

Rezultă deci pentru *p*H expresia :

$$p\text{H} = \frac{E - 0{,}2444}{0{,}059}\,. \tag{2.68}$$

Ca electrod indicator al activității ionilor H^+ se poate folosi orice electrod reversibil în raport cu ionii H^+, nu numai electrodul de hidrogen. Astfel sînt de exemplu electrodul de chinhidronă, electrodul de stibiu (foarte mult utilizat în trecut) și electrodul de sticlă. Primii doi sînt utilizabili în medii acide ($pH \leqslant 8$) și în prezența oxigenului, spre deosebire de electrodul de hidrogen, care poate fi folosit atît în domeniu alcalin cît și acid, dar în absența oxigenului, a sistemelor redox sau a ionilor metalici reductibili cu hidrogenul.

Electrodul de chinhidronă care este în același timp și un electrod redox, se realizează prin introducerea în soluția de studiat a unei plăci sau a unui fir de platină sau aur și a unei mici cantități de chinhidronă; chinhidrona este denumirea concisă a amestecului echimolar de chinonă și hidrochinonă. Deoarece echilibrul dintre acestea depinde de concentrația ionilor H^+, în felul arătat de reacția:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2 \qquad (2.XX)$$

potențialul electrodului de platină va lua o valoare constantă în condiții de pH și temperatură constante. Potențialul electrodului se exprimă cu egalitatea:

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = \varepsilon^0_{Q/QH_2} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_Q \cdot a^2_{H^+}}{a_{QH_2}} \qquad (2.69)$$

unde prin Q și QH_2 s-au simbolizat chinona și produsul de reducere corespunzător, hidrochinona. Deoarece ambele sînt în proporție echimolară și pentru că sînt neelectroliți, coeficienții lor de activitate sînt foarte apropiați de unitate și sensibil egali, ceea ce conduce la simplificarea raportului $a_Q/a_{Q/QH_2}$. Deci:

$$\varepsilon_{Q/QH_2} = \varepsilon^0_{Q/QH_2} + 0{,}059 \lg a_{H^+}, \qquad (2.70)$$

unde:

$$\varepsilon^0_{Q/QH_2} = 0{,}6995 \text{ V/EHN},$$

Electrodul răspunde în același mod variațiilor de activitate a ionilor H^+ ca și electrodul de hidrogen. În mediu alcalin, din cauza ionizării pronunțate a hidroxililor fenolici ai hidrochinonei, egalitatea $a_Q = a_{QH_2}$ nu mai subsistă și ecuația (2.70) își pierde valabilitatea.

Electrodul de stibiu constă dintr-o baghetă de stibiu metalic, acoperit în prezența aerului, cu un strat subțire și aderent de oxid. Reacția de electrod pe care se bazează utilizarea sa ca indicator al ionilor H^+ este constituită de următorul proces redox:

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O \qquad (2.XXI)$$

Considerînd activitățile oxidului de stibiu și a apei constante și electrodul reversibil în raport cu ionii H^+, potențialul se exprimă prin ecuația:

$$\varepsilon_{Sb_2O_3/Sb} = \varepsilon^0_{Sb_2O_3/Sb} + 0{,}059 \lg a_{H^+}, \qquad (2.71)$$

unde $\varepsilon^0_{Sb_2O_3/Sb} = -0{,}152$ V/EHN.

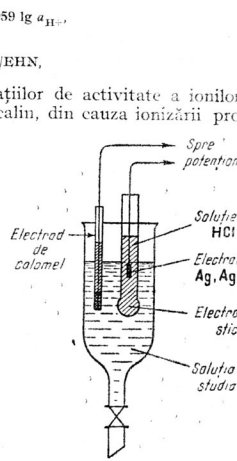


Fig. 2.9. Măsurarea pH-ului cu electrodul de sticlă.

Electrodul nu este destul de stabil și reproductibil și deci nu poate fi recomandat în măsurători de mare precizie. Valorile sînt satisfăcătoare în domeniul de pH cuprins între 2 și 8; în soluții mai acide sau mai alcaline oxidul este prea solubil.

În sfîrșit electrodul de sticlă, din ce în ce mai larg utilizat, este alcătuit dintr-un electrod de argint de specia a II-a aflat în contact cu o soluție ce are pH-ul constant, conținută într-un tub de sticlă avînd baza în formă sferică (fig. 2.9) și care joacă rolul de membrană. Totul se scufundă în soluția de studiat, care este în contact cu un electrod de calomel. Aranjamentul pentru măsurarea pH-ului este următorul:

$$(+)\ Ag,\ AgCl_{solid}/HCl,\ 0{,}1\ M/\text{sticlă/soluție de studiat}//KCl/Hg_2Cl_{solid},\ Hg\ (-).$$

Electrodul de sticlă este izolat de atmosferă și constanța sa este asigurată timp îndelungat. *FEM* a pilei se compune prin însumarea unei serii de potențiale constante, cum sînt cele ale electrozilor de Ag, AgCl, de calomel, potențialul de pe suprafața interioară a electrodului de sticlă și potențialul de difuzie dintre electrodul de calomel și soluția de studiat; alături de acestea mai trebuie considerat și potențialul de joncțiune variabil, dintre fața externă a membranei de sticlă și soluția de studiat, dependent de natura acesteia din urmă. Pentru membrane de sticlă avînd o compoziție determinată și o grosime potrivită, potențialul de joncțiune de la suprafața externă a electrodului de sticlă este guvernat numai de pH-ul soluției; electrodul devine indicator selectiv al ionilor hidrogen. Înglobînd în mărimea ε^0_{st} toate potențialele constante, *FEM* a pilei se poate exprima prin egalitatea:

$$E = \varepsilon^0_{st} - 0{,}059 \lg a_{H^+} = \varepsilon^0_{st} + 0{,}059\ pH. \qquad (2.72)$$

Electrodul de sticlă nu este perturbat de agenți oxidanți, sau reducători și de otrăvuri electrocatalitice sum sînt compuși ai arsenului și sulfului. În soluții alcaline, în special cele care conțin ioni Na^+, electrodul de sticlă indică valori de pH mai mici decît cele reale; din acest motiv, electrozii mai vechi nu se recomandau la măsurători de pH mai mari decît 9. S-a găsit însă că membranele confecționate din sticle de litiu sînt mai puțin sensibile la așa numita eroare alcalină și sînt capabile de răspuns teoretic în domenii ce ating pH-ul 12.

Un alt rezultat al cercetărilor întreprinse asupra compoziției sticlei destinate la confecționarea electrozilor de sticlă, îl constituie producerea de electrozi selectivi de ioni Na^+, care permit determinarea $p_{Na}(=-\lg a_{Na^+})$. Asemenea electrozi au membrana făcută din sticlă de aluminosilicat de sodiu; ei nu sînt afectați de ionii K^+, iar răspunsul lor de pH este neesențial dacă sînt utilizați cu soluții tampon adecvate.

Modul în care funcționează membrana electrodului de sticlă se poate explica în felul următor: prin introducerea (înmuierea) unei suprafețe proaspete de sticlă într-o soluție apoasă, are loc reținerea apei de către stratul superficial al sticlei, urmată de un schimb de cationi între acest strat superficial și soluție. Întrucît acidul silicic care s-a format la suprafața sticlei este un acid slab, schimbul ionic va duce (în soluții avînd pH-ul nu prea ridicat) printr-o hidroliză a membranei, la un strat superficial constînd aproape în întregime din molecule de acid silicic hidratate. Acest strat poate dona ioni H^+ soluției, el însuși încărcîndu-se negativ și întocmai ca la alți electrozi, după un anumit timp, se atinge echilibrarea vitezelor

de transfer ale protonilor prin membrană în cele două direcții, ceea ce corespunde unui potențial de echilibru, dependent, la temperatură constantă, numai de activitatea ionilor H^+ din soluție. La valori mari ale pH-ului stratul superficial devine intens ionizat, iar proprietatea de rezervor constant de ioni H^+ a membranei de sticlă este suprimată.

O mărime care atrage atenția la electrodul de sticlă, este așa numitul potențial de asimetrie, care se poate pune în evidență prin înlocuirea soluției de studiat cu una identică celei existente în interiorul său (de exemplu HCl 0,1M); cu toate că ambele fețe ale sticlei sînt udate de soluții identice, măsurătorile indică existența unei diferențe mici de potențial, variabile în timp, de-a curmezișul membranei de sticlă. Acesta este potențialul de asimetrie și se poate atribui adsorbției sau desorbției unor ionii superficial-activi sau altor modificări de moment survenite în stratul superficial al membranei de sticlă.

Influența potențialului de asimetrie nu intervine în general în cursul măsurătorilor, dar pentru evitarea oricăror surprize, se recomandă verificarea electrodului înainte și după măsurătoare, cu ajutorul unei soluții tampon standard (tab. 2.4).

Tabelul 2.4

pH-urile unor soluții standard

t(°C)	Tartrat acid de potasiu	Ftalat acid de potasiu	KH_2PO_4 0,025M + Na_2HPO_4 0,025M	Borax 0,01M
15	—	4,00	6,90	9,27
20	—	4,00	6,88	9,22
25	3,56	4,01	6,86	9,18
30	3,55	4,01	6,85	9,14
40	3,54	4,03	6,84	9,07

Cu excepția unor electrozi foarte fragili oferind suprafețe mari și rezistențe mai mici, rezistența electrozilor de sticlă obișnuiți este considerabilă ($10^6\Omega$ și mai mult), astfel că măsurarea *FEM* nu se poate efectua cu potențiometrele obișnuite ci numai cu potențiometre avînd amplificare electronică.

În perioada care s-a scurs de la începutul secolului nostru, cînd s-a elaborat electrodul de sticlă, selectiv pentru ionul H^+, și pînă în zilele noastre, s-au creat compoziții de sticlă și deci electrozi avînd selectivitate pentru ionii monovalenți de Na^+, K^+, Ag^+, NH_4^+, Tl^+, Li^+ și Cs^+, apoi schimbători de ioni lichizi utili pentru realizarea unor electrozi de cationi bivalenți (Ca^{2+} și Sr^{2+}) și a unor electrozi de anioni. În sfîrșit, de dată foarte recentă sînt electrozii specifici bazați pe „sechestrarea" (angajarea în complex) a cationilor de către molecule neutre macrociclice (antibiotici ciclici sau polieteri), care manifestă o selectivitate foarte pronunțată, comparabilă cu aceea a membranelor biologice. S-a arătat că mecanismul specific după care asemenea molecule neutre acționează în electrozi cu membrane avînd straturi duble fosfolipidice extrem de subțiri (~10 nm), constă în solubilizarea specifică a cationilor în zona cuasi-lichidă dintre cele două membrane.

Membranele schimbătoare de ioni utilizate în electrozi selectivi aparțin schimbătorilor solizi (sticlă sau sticle cristaline), lichizi și agenților neutri de sechestrare.

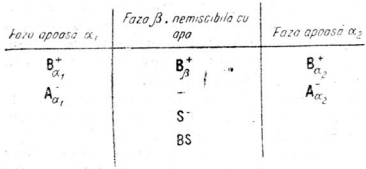


Fig. 2.10. Diagrama unei membrane schimbătoare de de ioni lichide.

Membranele lichide se realizează prin interpunerea între două straturi de soluții apoase, a unui solvent nemiscibil cu apa și care conține o cantitate apreciabilă de specie ionizabilă (un acid gras sau o amină alifatică); spre deosebire de membranele schimbătoare solide, rigide, membrana lichidă conține centre active mobile pentru schimbul ionic. Interfețele α_i/β fig. 2.10) sînt permeabile pentru speciile cationice B^+, pe cînd anionul organic S^- este reținut ca într-o capcană, în interiorul membranei lichide β, unde accesul anionilor A^- este interzis.

Potențialul de membrană și deci selectivitatea sînt determinate de activitățile în faze ale speciilor care pot traversa interfețele $\alpha_i\beta$ și de coeficienții de repartiție Nernst în fazele în contact.

În figura 2.11 sînt redate structurile a doi agenți de sechestrare, neutri, alături de echilibrele care se pot stabili între aceștia și diversele specii ionice conținute în fazele de soluție α_1 și α_2 în membrană; sechestrarea ionilor se explică prin existența unor atomi de oxigen dispuși ciclic în moleculă, capabili să creeze un cîmp stabilizator în jurul ionului, întocmai ca moleculele de apă.

Potențialul de membrană depinde de activitățile speciilor cationice din fazele α_1 și α_2, precum și de constantele de echilibru ale reacțiilor de sechestrare de tip:

$$B^+_{\alpha_1} + A^-_{\alpha_1} + S \rightleftharpoons [SB]^+ + A^-_{\alpha_1} \qquad (2.XXII)$$

unde speciile din membrană s-au simbolizat fără nici un indice.

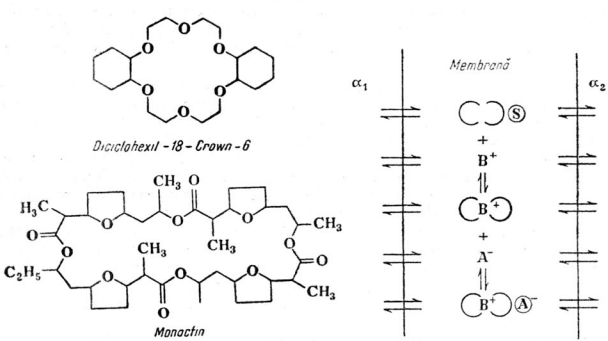


Fig. 2.11. Structurile moleculare a doi agenți de sechestrare și echilibrele de schimb ionic la care participă; ⊂⊃ simbolizează agentul de sechestrare.

Electrozii selectivi cu membrană au căpătat o utilizare din ce în ce mai largă, atît în cercetarea chimică, cît şi în industrie, iar în ultima vreme, şi în cercetarea biomedicală.

Pentru scopuri biomedicale, deosebit de interesant este electrodul de calciu, fabricat în micro- şi macrovariantă, pentru cercetări efectuate în condiţii statice sau dinamice (scurgere de lichid prin electrod). Figura 2.12 conţine schema unui electrod de calciu static; conductorul central este confecţionat din argint clorurat, iar bobiţa din vîrful lui este din $CaCl_2$ dizolvat în sorbitol topit, iar ca schimbător de ioni lichid, sarea de calciu a acidului dodecilfosforic, dizolvată în fosfonat de dodecilfenil.

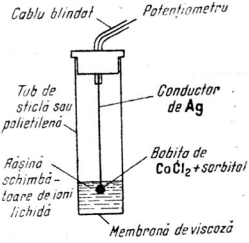


Fig. 2.12. Schema unui macro-electrod de calciu, static.

Măsurătorile cu electrodul de calciu sînt extrem de utile, printre altele, pentru stabilirea diagnozei în ciroza hepatică sau pentru determinarea hipercalcemiei asociate cu prezenţa unor neoformaţii maligne.

Deosebit de promiţătoare se pare a fi utilizarea electrozilor selectivi în practica industrială, prin posibilitatea automatizării controlului în procesul de fabricaţie. Electrodul poate fi plasat în diversele puncte ale fluxului tehnologic şi în funcţie de semnalele transmise în cursul măsurătorilor se pot stabili (pe baza unei programări prealabile) operaţiile ce trebuie întreprinse pentru eventuala restabilire a condiţiilor de lucru prescrise; procedeul are meritul rapidităţii şi poate înlocui actualele metode de control discontinue printr-o variantă continuă extrem de avantajoasă.

În tabelul 2.5 sînt prezentaţi cîţiva electrozi selectivi, disponibili comercial, alături de intervalul de *p*H în care se pot întrebuinţa şi principalii ioni care jenează funcţionarea lor; se dau şi sugestii referitoare la domeniul de aplicare.

2.1.2.6.2. TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ

Saltul de potenţial pe care-l înregistrează un electrod indicator de ioni H^+ atunci cînd aceştia sînt consumaţi de o cantitate echivalentă de ionii OH^- pentru a forma apa, compus foarte slab disociat, constituie baza titrării potenţiometrice acido-bazice.

Titrarea potenţiometrică a unui acid se poate efectua cu montajul schiţat în figura 2.13; electrodul indicator al ionilor H^+ şi electrodul de calomel se găsesc scufundaţi în soluţia acidă, agitată electromagnetic, iar adaosul de reactiv (de exemplu o soluţie de NaOH) se adaugă din biuretă, în volume mai mici în preajma echivalenţei. Graficul care se construieşte conţine în ordonată *p*H-ul, *FEM* sau potenţialul electrodului indicator, iar în abscisă consumul de reactiv titrant. O metodă mai precisă constă în determinarea punctului de echivalenţă printr-o reprezentare derivată (fig. 2.14); în ordonată se reprezintă variaţiile ΔE ale *FEM*, raportate la adaosul constant ΔV de reactiv, în funcţie de volumul V de recativ. La titrarea acizilor slabi ($pK \geqslant 5$) metoda este deosebit de utilă, deoarece pe măsură ce pK se măreşte saltul de *p*H sau de potenţial de la echivalenţă

Electrozi selectivi

Ionul pentru a cărui determinare este destinat	Tipul de membrană	Intervalul de *p*H	Principalii ioni perturbatori	Domenii de aplicare
Cd^{2+}	solid	1—14	Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}	Soluţii de galvanizare, reziduuri industriale
Cl^-	solid	0—14	Br^-, I^-, S^{2-}, CN^-, SCN^-, NH_3	Desalinare, alimente, produse farmaceutice etc.
CN^-	solid	0—14	S^{2-}, I^-	Poluarea cu reziduuri lichide sau gazoase, oxidarea cianurii, galvanizare, procese extractive.
BF_4^-	lichid	2—12	I^-, NO_3^-, Br^-, CH_3COO^-, HCO_3^-	Băi de galvanizare, conversia borului în BF_4^-
Pb^{2+} Pb^{2+} Pb^{2+}	lichid solid solid	3,5—7,5 2—14 2—14	Cu^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+} Ag^+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Fe^{3+}	
Ag^+ Ag^+	solid sticlă	0—14 4—8	Hg^{2+} H^+	Industria fotografică-emulsii şi soluţii fixatoare
S^{2-}	solid	0—14	—	Analiza apei, poluarea aerului, în industria hârtiei şi petrolieră (nămolurile de foraj)
Duritatea apei	lichid	5,5—11	Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	

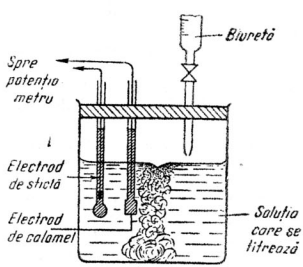


Fig. 2.13. Titrarea potenţiometrică.

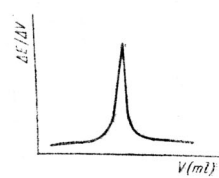


Fig. 2.14. Curba derivată de titrare potenţiometrică.

devine din ce în ce mai puțin abrupt și în consecință determinarea echivalenței cu ajutorul curbelor E/pH-volum de reactiv, din ce în ce mai puțin precisă.

Se poate recurge la determinarea experimentală a valorilor ΔE asociate creșterilor ΔV ale volumului de reactiv. Pentru aceasta se utilizează doi electrozi identici, dintre care unul, numit electrod indicator cu întîrziere (E_1), este înconjurat de un manșon tubular concentric de sticlă, care evită contactul cu volumul soluției în momentul adaosului de reactiv (fig. 2.15). De aceea, FEM măsurată după fiecare adaos de reactiv reprezintă diferența dintre potențialele de echilibru ale electrodului liber E_2, dinainte și după adaosul de reactiv, adică tocmai ΔE. Soluția se omogenizează după determinarea FEM și înainte de noul adaos de reactiv, prin pompare de aer cu ajutorul unei pere de cauciuc atașate la un tub lateral al manșonului de sticlă. Pila astfel realizată funcționează ca o pilă de concentrație, nu posedă nici o joncțiune lichidă și este capabilă de performanțe excelente.

Baze tari și slabe pot fi titrate cu acizi tari, pe această cale, dar combinația acid slab-bază slabă trebuie evitată, deoarece saltul de pH de la echivalență nu este abrupt. Acizii bivalenți, titrați cu baze tari, arată două maxime pe curba ΔE-ΔV numai atunci cînd raportul constantelor de disociere K_1/K_2, corespunzătoare celor două trepte de disociere, este egal cu 10^2 sau depășește această valoare. Figura 2.16 arată curba de titrare diferențială a H_3PO_4 cu NaOH; primele două puncte de echivalență sînt ușor sesizabile, dar cel de al treilea nu, deoarece $pK_3 = 12{,}3$.

Constanta de disociere a unui acid slab ($pK \geqslant 5$) se poate determina cu o precizie satisfăcătoare printr-o titrare a acidului cu o bază tare. Se poate arăta că pH-ul la semiechivalență este egal cu pK-ul acidului slab:

$$(pH)_{05\ Ech} = pK_A. \tag{2.73}$$

Să aplicăm legea acțiunii maselor la reacția de disociere a acidului slab:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \tag{2.XXIII}$$

cînd se obține:

$$K_A = \frac{a_{A^-}\ a_{H_3O^+}}{a_{HA} \cdot a_{H_2O}} \tag{2.74}$$

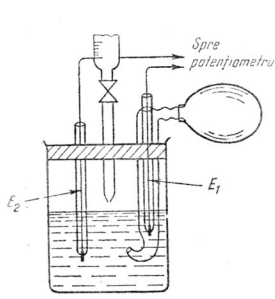


Fig. 2.15. Titrare potențiometrică diferențială.

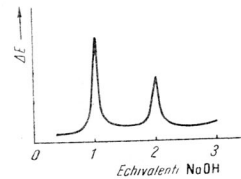


Fig. 2.16. Titrarea potențiometrică diferențială a H_3PO_4.

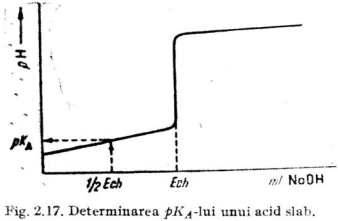


Fig. 2.17. Determinarea pK_A-lui unui acid slab.

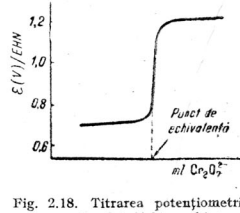


Fig. 2.18. Titrarea potențiometrică redox a ionului Fe^{2+} cu bicromat.

După logaritmare și schimbarea semnului, în soluții diluate,

$$pK_A = -\lg \frac{a_{A^-}}{a_{AH}} + p\mathrm{H}. \tag{2.75}$$

La semiechivalență, se poate scrie, cu o bună aproximație:

$$(a_{A^-})_{0,5\ Ech} = (a_{AH})_{0,5\ Ech}, \tag{2.76}$$

de unde:

$$pK_A = (p\mathrm{H})_{0,5\ Ech} \tag{2.77}$$

Reprezentarea grafică a pH-ului în funcție de volumul de bază, permite determinarea pK-ului (fig. 2.17).

Un salt de potențial însoțește și reacția de oxidare sau reducere a unei substanțe. Titrarea potențiometrică redox poate fi efectuată în prezența unui electrod inert scufundat în soluția de titrat, care se asociază cu un electrod de referință. În figura 2.18 este redată curba de titrare potențiometrică a ionilor feroși cu bicromat. Saltul de potențial are loc de la valoarea de circa 0,7 V la cca 1,3 V/*EHN*, corespunzătoare sistemelor Fe^{3+}/Fe^{2+} și respectiv Cr^{6+}/Cr^{3+}. Menționăm că valorile standard ale potențialelor sînt +0,77 și +1,33 V/*EHN*. Saltul de potențial se explică prin modificarea bruscă de potențial ce însoțește apariția excesului de bicromat față de echivalența cu ionii feroși, unde potențialul electrodului redox este nedefinit.

Indicarea punctului de echivalență în titrările redox se poate face și cu ajutorul unor substanțe, numite indicatori redox, care au proprietatea de a fi colorate în stare oxidată și incolore în forma redusă. Cunoașterea potențialelor redox standard ale acestora, permite selecționarea indicatorului potrivit pentru o reacție redox dată; de exemplu, acidul difenilaminosulfonic se poate utiliza pentru indicarea punctului de echivalență la titrarea ionilor feroși cu un oxidant adecvat.

Același principiu al consumării unui ion potențial activ stă și la baza titrării potențiometrice de precipitare unde concentrația ionului este guvernată de produsul de solubilitate al compusului greu solubil ce se formează. Astfel, titrarea unei sări de argint cu o soluție de clorură alcalină este posibilă folosind un electrod de argint introdus în soluția sării de argint și asociindu-l cu un electrod de referință. Să presupunem că, inițial, con-

centrația ionilor Ag^+ era de M moli/l; după precipitarea fracției x, potențialul electrodului va fi dat aproximativ de ecuația:

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + 0{,}059 \lg (1 - x)M. \qquad (2.78)$$

Tabelul 2.6

Produsele de solubilitate ale halogenurilor de argint și concentrațiile de saturație ale ionilor Ag^+ (25°C)

	AgI	AgBr	AgCl
P_{AgX} (moli²/l²)	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$
C_{Ag^+} (moli/l)	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$	$8{,}77 \cdot 10^{-7}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$

Potențialul se modifică treptat, pe măsură ce soluției i se adaugă ioni Cl^-. La echivalență $(1-x)$ devine zero, iar $\varepsilon_{Ag^+/Ag}$ înregistrează un salt brusc de cîteva zecimi de volt.

Ca și la celelalte titrări potențiometrice, și aici este recomandabilă utilizarea variantei diferențiale, cu doi electrozi de argint, pentru că se evită pierderea de substanță cauzată de difuzie la joncțiunea lichidă. Pe această cale devine posibilă dozarea succesivă a iodurii, bromurii și clorurii, aflate în aceeași soluție, prin adaos de nitrat de argint. La adaos de nitrat, potențialul de electrod va fi guvernat mai întîi de produsul cel mai greu solubil, iodura de argint; după titrarea ei, potențialul crește brusc deoarece și concentrația ionilor Ag^+ crește cu cîteva puteri ale lui 10, corespunzător de astă-dată produsului mai puțin greu solubil, AgBr (v. tab. 5.6). Același lucru se repetă la punctul de echivalență al bromurii și apoi al clorurii.

Multe reacții de precipitare se pot urmări pe cale potențiometrică. Pentru aceasta însă, formarea și dezvoltarea precipitatului trebuie să fie rapidă, gradul de diviziune al precipitatului să nu fie prea avansat, pentru a se evita adsorbția puternică a ionilor reactivi, iar precipitatea să nu aibă loc în condiții ce ar face procesul imposibil de urmărit potențiometric (variații de temperatură, exces de reactiv etc.).

Modificarea concentrației ionului potențial activ este posibilă nu numai prin precipitarea lui ci, întocmai ca la titrarea acido-bazică, și prin angajarea într-un ion complex solubil. Dacă acesta din urmă se caracterizează printr-o constantă de stabilitate apreciabilă, punctul de echivalență va fi trădat de un salt brusc de potențial. De exemplu dacă ioni Ag^+ se adaugă unei soluții de cianură, în primă instanță are loc formarea complexului solubil și stabil $Ag(CN)_2^-$ și potențialul electrodului indicator de argint pornind de la valori foarte mici, înregistrează o creștere lentă. Atunci cînd formarea complexului $Ag(CN)_2^-$ este completă, se observă un salt brusc de potențial, care fixează precis punctul de echivalență. Dacă adaosul de ioni Ag^+ se continuă, are loc precipitarea cianurii de argint:

$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightarrow 2AgCN \qquad (2.XXIV)$$

și potențialul electrodului se păstrează cuasi-constant la o valoare fixată de concentrația de echilibru a cianurii de argint greu solubile. Precipitarea cantitativă a complexului solubil se poate determina printr-un al doilea salt brusc de potențial al electrodului de argint.

Construirea unor pile galvanice potrivite permite determinarea produsului de solubilitate a unor săruri greu solubile. Astfel, solubilitatea halogenurilor de argint AgX, unde X = Cl, Br și I, se poate evalua din măsurarea *FEM* a următoarelor pile fără transport:

$$(-)Ag/AgX_{solid}/AgX_{sat},\ KX/KNO_3/AgNO_3/Ag(+)$$

$$a_{Ag^+,\ sat} < a_{Ag^+}$$

FEM a pilei variază conform relației:

$$E = 0{,}059\ \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^+,\ sat}}. \tag{2.79}$$

Introducînd produsul de solubilitate al halogenurii de argint

$$P_{AgX} = a_{Ag^+,\ sat} \cdot a_{X^-} \tag{2.80}$$

Se mai obține:

$$E = 0{,}059\ \lg a_{Ag^+}^{+}\ a_{X^-} - 0{,}059\ \lg P_{AgX} \tag{2.81}$$

$$E = 0{,}059\ \lg c_{Ag^+}\ c_{X^-} + 0{,}059\ \lg f_+ \cdot f_- - 0{,}059\ \lg P_{AgX} \tag{2.82}$$

unde cu c_{Ag^+} și c_{X^-} s-au notat concentrațiile molare ale soluțiilor de nitrat de argint și respectiv halogenură de potasiu KX. În soluții diluate ($c \leqslant 10^{-1}\ M$) se poate face presupunerea că:

$$f_+ = f_- = f_\pm,$$

dacă soluțiile de $AgNO_3$ și KX au aceleași concentrații. Prin urmare:

$$a_{Ag^+} = a_{X^-} = f_\pm c. \tag{2.83}$$

Înlocuind în relația (5.82), expresia *FEM* devine:

$$E = 0{,}118\ \lg c + 0{,}118\ f_\pm - 0{,}059\ \lg P_{AgX} \tag{2.84}$$

sau după o regrupare convenabilă:

$$E - 0{,}118\ \lg c = 0{,}118\ \lg f_\pm - 0{,}059\ \lg P_{AgX}. \tag{2.84a}$$

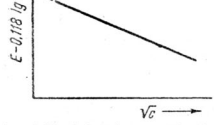


Fig. 2.19. Determinarea potențiometrică a produsului de solubilitate a halogenurii de argint

Practic se procedează în felul următor: se măsoară *FEM* ale pilelor construite cu 4—5 valori diferite ale concentrației $c (\leqslant 10^{-1}\ M)$ și se reprezintă apoi grafic $E - 0{,}118$ lg c în funcție de $\sqrt{c}$, avînd în vedere că pe baza teoriei electroliților tari a lui Debye și Hückel în soluții diluate, logaritmul factorului de activitate variază liniar cu $\sqrt{c}$. Ordonata la origine a dreptei care se obține valorează $-0{,}059$ lg P_{AgX}, din care se calculează P_{AgX} și solubilitatea $a_0 = c_0$ a halogenurii de argint în apă (fig. 2.19).

Legînd în opoziție două pile de concentrație, în modul schițat mai jos:

$$(-)Ag/AgCl_{solid}/AgCl_{sat}/HCl/H_2,\ Pt/Pt,\ H_2/HCl/AgCl_{sat}/AgCl_{solid}/Ag(+)$$
$$a_2 \qquad < \qquad a_1$$

transportul electrolitului poate fi suprimat. Dacă pilele ar funcționa izolat, în ele s-ar petrece reacția:

$$AgCl + 1/2H_2 = (H^+ + Cl^-) + Ag \qquad (2.XXV)$$

Transformarea globală în sistemul rezultat prin asamblarea celor două pile constă în diluarea acidului clorhidric; pentru fiecare cantitate de electricitate de 1 faraday, un mol de HCl trece de la activitatea a_1 la a_2, fără a se înregistra transport de electrolit dintr-o parte în cealaltă. În partea dreaptă acidul clorhidric este consumat în urma reacției:

$$(Cl^- + H^+) + Ag = AgCl + 1/2H_2 \qquad (2.XXVI)$$

și este regenerat, prin reacția inversă, în cealaltă parte a sistemului.

FEM individuale ale celor două pile componente, E_1 și E_2, valorează:

$$E_1 = E^\circ + 0{,}059 \lg a_{1,Cl^-}\, a_{1,H^+}, \qquad (2.85)$$

$$E_2 = -E^\circ + 0{,}059 \lg \frac{1}{a_{2,Cl^-}\, a_{2,H^+}}, \qquad (2.86)$$

deoarece activitățile fazelor solide sînt unitare, iar presiunea se alege astfel încît $a_{H_2} = 1$ (practic $f_{H_2} = 1$). Însumarea celor două *FEM* conduce la *FEM* a ansamblului:

$$E = E_1 + E_2 = 0{,}059 \lg \frac{a_1^2}{a_2^2}. \qquad (2.87)$$

întrucît acidul clorhidric este electrolit tare și prin urmare:

$$a_{1,Cl^-} = a_{1,H^+} = a_1 \text{ și } a_{2,Cl^-} = a_{2,H^+} = a_2.$$

Exprimînd activitatea prin produsul $f_\pm\, c$, se mai obține:

$$E = 0{,}118 \lg \frac{c_1}{c_2} + 0{,}118 \lg \frac{f_{1,\pm}}{f_{2,\pm}}. \qquad (2.88)$$

După regruparea convenabilă a termenilor, mai rezultă:

$$E - 0{,}118 \lg \frac{c_1}{c_2} = 0{,}118 \lg f_{1,\pm} - 0{,}118 \lg f_{2,\pm} \qquad (2.88a)$$

Practic se măsoară diversele valori ale *FEM* corespunzătoare unor valori variabile ale concentrației c_2, la concentrație c_1 constantă, iar apoi diferența $E - 0{,}118 \lg c_1/c_2$ se reprezintă grafic în funcție de $\sqrt{c_2}$. Prin extrapolare la $\sqrt{c_2} = 0$, se obține termenul $0{,}118 \lg f_{1,\pm}$, din care se calculează $f_{1,\pm}$. Graficul permite determinarea paralelă a factorului de activitate $f_{2,\pm}$ la orice concentrație c_2 (fig. 2.20).

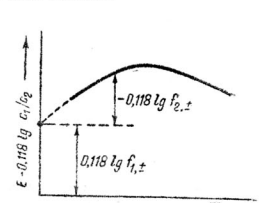


Fig. 2.20. Determinarea potențiometrică a factorului de activitate.

2.2 STRATUL DUBLU ELECTRIC LA INTERFAȚA M/S

2.2.1 STRUCTURA STRATULUI DUBLU

Stratul dublu electric format la interfața metal/electrolit constituie o componentă esențială a sistemelor electrochimice și explicarea comportării sale precum și metodele elaborate cunosc o istorie de peste un secol. Astfel, Helmholtz (1853) și Quincke (1861) au asimilat interfața metal/electrolit cu un condensator, capabil să acumuleze energie electrică. Dar, modelul naiv al lui Helmholtz (fig. 2.21) este departe de-a explica bogăția faptică la care ne-au condus cunoștințele moderne referitoare la interfața electrod/electrolit. Valorile obținute prin măsurători exacte nu ne permit asimilarea interfeței electrod/electrolit cu un condensator plan paralel. Apoi, în general, orice strat dublu de la interfața metal/soluție de electrolit prezintă scurgeri, adică se poate autodescărca prin reacții electrochimice (de transfer de sarcină) ce se desfășoară de-a curmezișul interfeței. De aceea, formal, este mai corectă considerarea interfeței ca un condensator și o rezistență, legate în paralel (fig. 2.22). Se mai constată că sarcina condensatorului nu depinde liniar de diferența de potențial dintre armăturile condensatorului. Dependența capacității stratului dublu de potențial constituie justificarea discriminării dintre capacitatea integrală K și cea diferențială C, definite prin relațiile:

$$K = \frac{Q}{\Delta\varphi} \quad \text{și} \quad C = \frac{dQ}{d(\Delta\varphi)}, \tag{2.89–2.90}$$

unde Q este sarcina electrostatică, iar $\Delta\varphi$ căderea de potențial de-a curmezișul interfeței.

Al treilea reproș ce i se poate aduce modelului lui Helmholtz și implicit relației ce exprimă capacitatea condensatorului plan-paralel, este în legătură cu dependența capacității de compoziția concentrația electrolitului. Valoarea capacității stratului dublu, exprimată pe unitatea de suprafață, pentru condensatorul plan-paralel, se calculează, după Helmholtz, cu relația:

$$C_H = \frac{D}{4\pi d}, \tag{2.91}$$

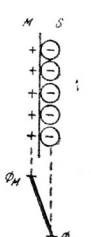


Fig. 2.21. Modelul lui Helmholtz al stratului dublu electric și profilul căderii de potențial în acesta.

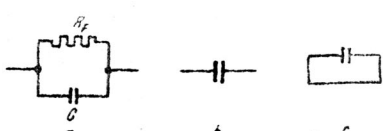


Fig. 2.22. Echivalențele electrice ale interfețelor M/S la electrodul real polarizat (a) și la electrozii ideal polarizat (b) și ideal nepolarizat (c); R_F: rezistența faradaică; C: capacitatea condensatorului.

unde D este constanta dielectrică, iar d distanța dintre armăturile condensatorului. Relația nu exprimă dependența capacității nici de potențial și nici de concentrația electrolitului, chiar dacă valorile particulare măsurate în diverși electroliți se pot datora modificării lui d cu raza ionilor.

La perfecționarea modelului lui Helmholtz, (cîteva decenii mai tîrziu) de către Gouy și Chapman (1913) s-a luat în considerare dependența capacității de potențial și de concentrația electrolitului. Modelul statistic (fig. 2.23) pornește de la efectul prohibitiv al agitației termice a ionilor asupra fenomenului de constituire a stratului dublu compact, Helmholtz; din acest motiv, teoria lui Gouy-Chapman a primit și numele de *teoria stratului dublu difuz*. Echilibrul dintre cîmpul electric la interfață și sarcinile ionilor din electrolit se exprimă printr-o relație de tip Boltzmann:

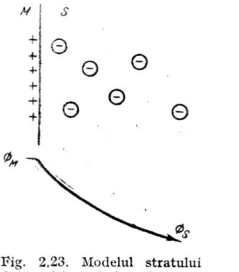


Fig. 2.23. Modelul stratului dublu difuz al lui Gouy și Chapman și profilul căderii de potențial.

$$n_i^x = n_i^v \exp\left(-z_i e_0 \Delta\phi_x kT\right), \tag{2.92}$$

unde n_i^x și n_i^v reprezintă densitățile ionilor de specia i și sarcină z_i la distanța x de la suprafața electrodului și respectiv în faza de volum a electrolitului; $\Delta\phi_x$ —diferența de potențial M/S raportată la potențialul Galvani al electrolitului, considerat arbitrar nul; c_0 —sarcina elementară; k —constanta lui Boltzmann.

Urmînd o cale oarecum analoagă celei din teoria statistică a electroliților tari a lui Debye-Hückel (inspirată, dealtfel, din teoria lui Gouy-Chapman), Gouy și Chapman au calculat excesul de densitate de sarcină q_M de pe metal și capacitatea stratului dublu difuz C_{G-C}:

$$q_M = \left(\frac{2kTD}{\pi}\right)^{1/2} c^{1/2} \sin h\left(\frac{z_i e_0 \phi_M}{2kT}\right) \tag{2.93}$$

$$C_{G-C} = \left(\frac{z_i^2 e_0^2 D}{2\pi kT}\right)^{1/2} c^{1/2} \cos h\left(\frac{z_i e_0 \phi_M}{2kT}\right), \tag{2.94}$$

unde c este concentrația molară, iar ϕ_M potențialul Galvani al metalului (electrodului).

Variația potențialului cu distanța în stratul dublu difuz, la o anumită distanță x de electrod, se poate exprima printr-o lege exponențială simplă, valabilă numai atunci cînd $\phi_M \leqslant 0{,}1$ V:

$$\phi_x = \phi_M \exp\left(-\chi x\right), \tag{2.95}$$

unde χ este reciproca grosimii efective a stratului difuz:

$$\chi = \left(\frac{4\pi e_0^2}{DkT} \Sigma n_i^v z_i^2\right)^{1/2}; \tag{2.96}$$

Mărimea este analoagă cu reciproca razei sferei ionice care înconjură un ion, din teoria Debye-Hückel.

Deși constituie un real progres față de teoria Helmholtz, nici teoria Gouy-Chapman nu este bine verificată în practică; cu excepția

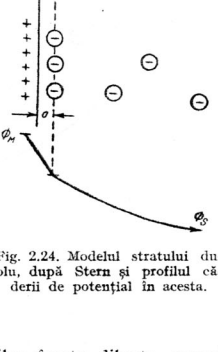


Fig. 2.24. Modelul stratului dublu, după Stern şi profilul căderii de potenţial în acesta.

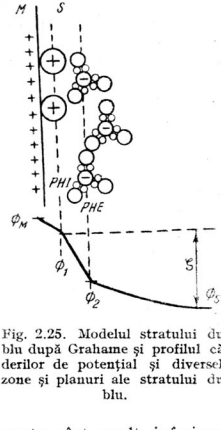


Fig. 2.25. Modelul stratului dublu după Grahame şi profilul căderilor de potenţial şi diversele zone şi planuri ale stratului dublu.

soluţiilor foarte diluate, capacităţile măsurate sînt mult inferioare celor calculate cu ecuaţia (2.94). La fel teoria Debye-Hückel, teoria Gouy-Chapman neglijează dimensiunea proprie a ionilor din soluţia de electrolit.

De aceea, următoarea amendare a teoriei stratului dublu, datorată lui Stern (1924), se caracterizează, în principal, prin luarea în considerare a dimensiunii ionilor. În rest, teoria nu aduce nimic nou, deoarece constituie o sinteză a celor două teorii anterioare, menţionate. Dimensiunea proprie a ionilor limitează distanţa minimă, a, pînă la care se pot apropia centrele ionilor de suprafaţa metalului; la această distanţă minimă, potenţialul $\phi_a < \phi_M$. Fiind alcătuit din două componente, una compactă şi alta difuză, situate una lîngă cealaltă, stratul dublu a lui Stern (fig. 2.24) se caracterizează printr-o capacitate C, a cărei valoare reciprocă va fi exprimată prin relaţia:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}}. \qquad (2.97)$$

Din relaţia (2.97) rezultă că valoarea $1/C$ este fixată de cea mai mică din cele două capacităţi. Din relaţiile (2.91), (2.92) şi (2.97) se observă să C_{G-C} va fi predominată în soluţii diluate şi la potenţiale situate în vecinătatea potenţialului încărcării nule, unde q_M, ϕ_M sau ϕ_a au valori minime. De asemenea, Stern a făcut distincţie între ionii specific adsorbiţi şi cei situaţi în proximitatea suprafeţei metalului. Ideea este reluată şi dezvoltată de Grahame (1941—1949), care elaborează un nou model, mai evoluat, al stratului dublu. Noutatea constă în separarea în două părţi a zonei compacte Helmholtz, cu un plan interior (*PHI*) şi cu altul exterior (*PHE*) (fig. 2.25); planul Helmholtz interior trece prin centrele ionilor specific adsorbiţi şi are potenţialul ϕ_1, iar cel exterior trece prin centrele ionilor hidrataţi, aflaţi la minimă distanţă de electrod şi potenţialul său este ϕ_2. Căderile de potenţial în cele două planuri ale zonei compacte

sînt liniare, iar în zona difuză, situată spre faza de volum a soluției de electrolit, ea este exponențială. În soluții concentrate, contribuția căderii de potențial din stratul difuz, la căderea de potențial $\Delta_{M,S}\phi$, este neglijabilă.

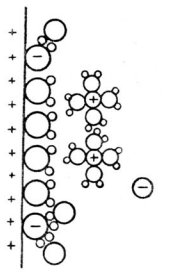


Fig. 2.26. Modelul stratului dublu după Bockris, Devanathan și Müller.

În toate modelele imaginate pentru explicarea stratului dublu electric s-a ignorat influența solventului, deși el se găsește în contact nemijlocit cu suprafața metalului electrodic. Făcînd apel la analogia dintre teoria lui Gouy-Chapman și teoria lui Debye-Hückel, electrodul poate fi asimilat cu un ion central imens, a cărui rază este infinită. Dar, așa cum în jurul ionului central din soluția de electrolit se găsesc polarizate molecule de solvent, într-un aranjament corespunzător celor două zone de solvatare (*A* și *B*), tot așa, și suprafața metalului de la interfața *M*/*S* va interacționa cu moleculele de solvent (fig. 2.26); electrodul metalic este acoperit, pe lîngă ionii specific absorbiți, cu molecule de solvent orientate în conformitate cu sensul cîmpului electric ce acționează la interfața *M*/*S*.

Prezența moleculelor de apă pe suprafața metalului modifică energetica adsorbției specifice (sau de contact); pentru a se fixa prin adsorbție specifică, ionii trebuie să învingă forțele de interacțiune dintre suprafața metalului și dipolii moleculelor de solvent. Prin urmare, adsorbția de contact se relevă ca un proces competitiv, în care își dispută întîietatea forțele *M* - ion și *M* - solvent.

Saturarea suprafeței metalului cu molecule de solvent dipolare se soldează cu modificarea constantei dielectrice a solventului în stratul dublu și în zona învecinată cu aceasta. Din cauza ordonării stricte a dipolilor (analog zonei A de solvatare a ionilor din soluție), în stratul dublu constanta dielectrică a apei are valori mult scăzute (apropiate de 6). În zona imediat vecină (analoagă zonei B de solvatare a ionilor), unde ordonarea dipolilor moleculelor de solvent este mai relaxată, datorită atenuării cîmpului electric al electrodului, moleculele de apă sînt mai libere în mișcările lor de rotație, fără a dispune de întreaga libertate de mișcare din faza de volum a soluției de electrolit; aici, constanta dielectrică a apei are valori cuprinse între 30 și 40. Evident, dincolo de sfera B de solvatare, ceea ce corespunde spațiului situat în afara *PHE*, deci în zona difuză a stratului dublu, constanta dielectrică are valoarea normală, din faza de volum a solventului (la apă ~ 80, la temperatura ordinară).

2.2.2 DETERMINAREA UNOR PARAMETRI SPECIFICI STRATULUI DUBLU DE LA INTERFAȚA METAL SOLID/SOLUȚIE

Metodele aplicate la determinarea capacității și a tensiunii interfaciale metal lichid/soluție (în speță Hg sau Ga/soluție) nu se pot extinde la interfețe de metal solid/soluție. S-au propus multe metode, bazate pe măsurarea durității, a coeficientului de frictiune, a extensibilității sau a unghiului de racord, fără a se putea stabili relații convingătoare între acestea și tensiunea interfacială.

Nici metodele de determinare a capacității diferențiale de la interfața Hg/soluție nu se pot extrapola la interfețele metal solid/soluție, deși se cunosc multe metode recent elaborate, demne de încredere.

Capacitatea este independentă de frecvența semnalului electric utilizat în măsurătoare (10^2—10^4 Hz), la electrodul sferic (picătură) de mercur. Dimpotrivă, la electrozii solizi, capacitatea variază apreciabil cu frecvența semnalului (fenomenul de dispersie a capacității cu frecvența). Cauzele acestui comportament pot fi găsite în neomogenitățile suprafeței electrodului, prezența unor substanțe contaminante (impurități), pe suprafață, formarea unor oxizi, aranjamentele asimetrice între electrodul studiat și contraelectrod etc.

Frecvent utilizate sînt metodele bazate pe puntea de impedanță în curent alternativ, în diverse variante, polarografia în curent alternativ (se obțin date referitoare la impedanță), diverse tehnici de curent pulsator sau de salturi de curent aplicate interfeței, cînd se urmăresc răspunsurile de potențial în funcție de timp etc.

2.2.3 ADSORBȚIA LA INTERFAȚA M/S (ELECTROSORBȚIA)

Fenomenul de adsorbție la interfața M/S are implicații profunde asupra proceselor de electrod. Fiind controlată și de căderea de potențial de la interfață, ea dobîndește încă un grad de libertate și pentru a o distinge de adsorbția de la interfața solid/gaz, ea se mai numește și electrosorbție. Multe din cunoștințele de azi referitoare la electrosorbție derivă din studiile efectuate asupra interfeței Hg/soluție, mult facilitate de starea lichidă a mercurului.

2.2.3.1 FENOMENE DE ELECTROCAPILARITATE

Informații prețioase despre interfața M/S pot fi obținute din măsurători de tensiune interfacială σ, atunci cînd M este lichid (Hg, Ga). Dependența tensiunii interfaciale de compoziția fazei S și de potențial poate fi determinată cu multă precizie în aceste cazuri cu ajutorul electrometrului capilar al lui L i p p m a n (1878) sau din măsurătorile de capacitate a stratului dublu. Totuși, nu dispunem încă de metode la fel de precise pentru măsurarea tensiunii interfaciale la interfața metal solid/soluție.

La baza abordării termodinamice a electrocapilarității se găsește izoterma de adsorbție a lui G i b b s, care în condiții izobar-izocore are forma:

$$(\mathrm{d}\sigma)_{p,V} = -\Gamma_1 \mathrm{d}\mu_1 - \Gamma_2 \mathrm{d}\mu_2 \ \ldots \qquad (2.98)$$

sau

$$(\mathrm{d}\sigma)_{p,V} = -\Sigma \Gamma_i \mathrm{d}\mu_i, \qquad (2.98a)$$

unde Γ_i reprezintă concentrația de exces superficială, în moli pe unitatea de suprafață, din componentul i, avînd potențialul chimic μ_i.

Din ecuația (2.98) rezultă posibilitatea determinării lui Γ_i prin urmărirea variației de tensiune interfacială cu potențialul chimic:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1}\right)_{\mu_2 \ldots p,V} = -\Gamma_1 \qquad (2.99)$$

Dar, deoarece menținerea constantă a potențialelor chimice $\mu_2 \ldots$ corespunzătoare componenților 2 ... nu este posibilă dacă se modifică μ_1, pentru a face utilizabilă, în practică relația (2.98), trebuie aplicată relația *Duhem*:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + \ldots = 0, \tag{2.100}$$

unde x_i reprezintă fracția molară a speciei i. Relația (2.100) permite exprimarea variației potențialului chimic $d\mu_1$ a speciei 1, cauzate de modificările de potențiale ale celorlalte componente:

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 - \frac{n_3}{n_1} d\mu_3 - \ldots \tag{2.101}$$

Combinînd relațiile (2.98) și (2.101), se obține:

$$(d\sigma)_{p,V} = -\left(\Gamma_2 - \frac{n_2}{n_1}\Gamma_1\right) d\mu_2 - \left(\Gamma_3 - \frac{n_3}{n_1}\Gamma_1\right) d\mu_3 - \ldots \tag{2.102}$$

sau

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_2}\right)_{p,\ V,\ \mu_3 \ldots} = \Gamma_2 - \frac{n_2}{n_1}\Gamma_1 = \Gamma_{2/1}. \tag{2.103}$$

Potențialul chimic al speciei 2 poate să varieze, păstrînd constante potențialele chimice ale speciilor 3,4 ... și permițînd modificarea potențialului chimic al speciei 1, conform relației (2.100). Astfel, variația tensiunii interfaciale σ cu potențialul chimic al speciei 2 exprimă concentrația de exces superficială a speciei 2, în raport cu concentrația de exces superficială a speciei 1, ceea ce, în mod curent, se numește excesul superficial relativ al speciei 2 în raport cu specia 1 ($\Gamma_{2/1}$).

Izoterma lui Gibbs (2.98) se aplică oricărei interfețe, dar în cazul interfeței M/S ideal polarizate trebuie luată în considerare și intervenția interacțiunilor electrostatice, cînd variația tensiunii interfaciale devine:

$$d\sigma = -q_M d\varepsilon - \Sigma \Gamma_{i/1} d\mu_i, \tag{2.104}$$

unde q_M reprezintă excesul de densitate de sarcină de pe metal, ε potențialul relativ al metalului, iar $\Gamma_{i/1}$ excesul superficial relativ al speciei i în raport cu specia 1.

Să considerăm, pentru concretizare, o interfață M/S puternic polarizabilă (de exemplu interfața Hg/S) al cărei potențial se măsoară în raport cu un electrod de referință de specia a II-a, nepolarizabil și reversibil în raport cu un anion (de exemplu, electrodul de calomel sau Ag/AgCl/KCl) Fie faza S realizată prin dizolvarea KCl într-un amestec de $H_2O + CH_3OH$ și să aplicăm izoterma lui Gibbs, sistemului considerat:

$$-d\sigma = q_M d\varepsilon + \Gamma_{K^+/H_2O}\, d\mu_{KCl} + \Gamma_{CH_3OH/H_2O}\, d\mu_{CH_3OH}. \tag{2.105}$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_{K^+/H_2O} &= \Gamma_{K^+} - \frac{x_{K^+}}{x_{H_2O}}\Gamma_{H_2O} \\ \text{și} \qquad \Gamma_{CH_3OH/H_2O} &= \Gamma_{CH_3OH} - \frac{x_{CH_3OH}}{x_{H_2O}}\Gamma_{H_2O} \end{aligned}\right\} \tag{2.106}$$

iar x_i — fracția molară a speciei i din faza de volum a soluției. În soluții diluate, întrucît $x_i \ll x_{H_2O}$, rezultă că $\Gamma_{i/H_2O} = \Gamma_i$, deoarece termenul al doilea din membrul drept se neglijează; experimental, însă, nu sînt accesibile decît valorile relative.

Termenul întîi al membrului drept al ecuației (2.105) este independent de componenții sistemului, pe cînd ceilalți doi depind de aceștia. Prin derivările parțiale, pornind de la relația (2.105), se obțin următoarele relații interesante:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}\right)_{\mu} = -q_A \tag{2.107}$$

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{KCl}}\right)_{\mu_{CH_3OH}},\ \varepsilon_- = -\Gamma_{K+/H_2O} \\ &\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_{CH_3OH}}\right)_{\mu_{KCl}},\ \varepsilon_- = -\Gamma_{CH_3OH/H_2O} \end{aligned}\right\} \tag{2.108}$$

Relația (2.107) mai este cunoscută și sub numele de ecuația lui Lippmann și permite determinarea densității de sarcină q_M de pe metal, din măsurătorile de variație a tensiunii interfaciale cu potențialul, la compoziție constantă a fazei S. Ecuația lui Lippmann poate fi derivată în raport cu potențialul, cînd se obține capacitatea diferențială a interfeței (a stratului dublu electric):

$$-\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varepsilon^2}\right)_{\mu} = \left(\frac{\partial q_M}{\partial \varepsilon}\right)_{\mu} = C \tag{2.109}$$

Prin integrarea ecuației (2.109) se obțin q_M și σ:

$$q_M = \int_{\varepsilon_{q=0}}^{\varepsilon} C\,d\varepsilon \tag{2.110}$$

și

$$\sigma - \sigma_{max} = \iint_{\varepsilon_{q=0}}^{\varepsilon} C\,d\varepsilon\,d\varepsilon. \tag{2.111}$$

Ecuația lui Lippmann exprimă și faptul că la valoarea maximă a tensiunii interfaciale, densitatea de sarcină $q_M = 0$; potențialul corespunzător ($\varepsilon_{q=0}$) se numește potențial al încărcării nule (PIN, interfață ideal polarizată). PIN, care se obține din măsurători electrocapilare, trebuie cunoscut atunci cînd se aplică relațiile (2.110) și (2.111). În fig. 2.27 se redă o curbă electrocapilară, iar fig. 2.28 — variația capacității, la aceeași interfață, cu potențialul.

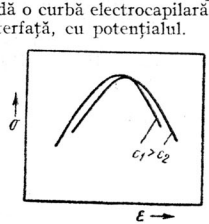


Fig. 2.27. Curbe electrocapilare la două concentrații diferite de electrolit în faza S.

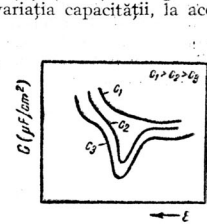


Fig. 2.28. Variația capacității stratului dublu în funcție de potențial.

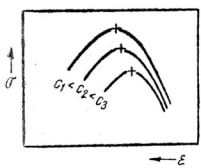


Fig. 2.29. Curbă electrocapilară de adsorbție specifică de anioni; PIN se negativează și σ scade, cînd concentrația crește.

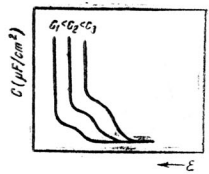


Fig. 2.30. Variația capacității diferențiale a unei interfețe unde are loc adsorție specifică de anioni.

Relațiile (2.109) constituie ecuații de bază în determinarea adsorbției la interfața M/S, din măsurători electrocapilare, în care se exploatează scăderea tensiunii interfaciale σ ce însoțește adsorbția.

Valorile precise ale tensiunii interfaciale metal lichid/soluție se pot obține cu electrometrul capilar al lui Lippmann; mai expeditivă, dar mai puțin precisă, este metoda timpului de picurare, iar mai recent, este tot mai răspîndită metoda presiunii maxime a picăturii. S-au mai propus și alte metode, dar nici una din ele nu se apropie de precizia electrometrului capilar sau a metodei presiunii maxime a bulei și de rapiditatea metodei timpului de picurare.

În ceea ce privește interfața metal solid/soluție, măsurătorile nu egalează nici pe departe precizia de la interfața metal lichid/soluție; reproductibilitatea și precizia sînt cu cel puțin două ordine de mărime mai mici la prima, în comparație cu secunda.

Curba electrocapilară din figura 2.27 reproduce cazul interfeței Hg/soluție de electrolit simplu, din care nici anionul și nici cationul nu sînt specific adsorbți; absența adsorbției specifice este sugerată, de independența poziției PIN de concentrația electrolitului. Dimpotrivă, în figurile 2.29 și 2.30 sînt redate curbele electrocapilară și respectiv variația capacității cu potențialul, în cazul unei soluții din care anionul este specific adsorbit la suprafața mercurului. Se observă scăderea abruptă de tensiune interfacială pe măsură ce potențialul se negativează, deplasarea spre valori negative a *PIN* și scăderea maximului de tensiune interfacială σ, pe măsură ce concentrația crește. Comportamentul este similar la adsorbția specifică de cationi, cu deosebirea că *PIN* se deplasează spre valorile mai pozitive ale potențialului de electrod.

Curbele electrocapilare sînt modificate în modul indicat pe figura 2.31, în prezența adsorbției unor substanțe organice tensioactive (tenside, substanțe superficial active). Pentru referință, s-a reprodus și curba electrocapilară trasată în absența substanței organice (curba 0). În prezența substanței tensioactive organice, capacitatea diferențială variază cu potențialul după o curbă avînd două maxime care se

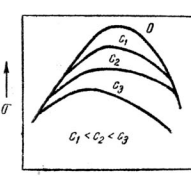


Fig. 2.31. Adsorbția unor compuși organici, tensioactivi, neutri electric.

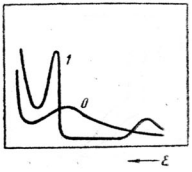


Fig. 2.32. Variația capacității cu potențialul, la adsorbția unor substanțe organice neutre electric.

deplasează cu concentrația (curba *1*, fig. 2.32) spre deosebire de cazul cînd ea este absentă (curba 0), cînd pe curbă există un singur maxim; maximele de pe curbele de tip *1* se datorează adsorbției și desorbției, iar în intervalul dintre ele capacitatea se menține la valori minime, relativ constante. Cu cît concentrația este mai mare, cu atît crește și domeniul de potențial în care este favorizată adsorbția.

2.2.3.2. CARACTERISTICILE ELECTROSORBȚIEI

Termenul de electrosorbție a fost introdus în 1966 de Gileadi și pentru caracterizarea electrosorbției se va lua ca referință adsorbția la interfața solid-gaz.

Cea mai importantă deosebire dintre adsorbția din faza gazoasă și adsorbția din soluție constă în aceea că suprafața substratului este liberă în primul caz și solvatată în cel de-al doilea. Adsorbția din faza gazoasă se poate reprezenta prin formarea unei legături cu unul sau mai multe centre de pe suprafață, însoțită eventual de disocierea moleculei care se adsoarbe:

$$H_{2,g} \rightarrow H_{2,ads} \rightarrow 2H_{ads} \qquad (2.XXVII)$$

Intermediarul $H_{2,ads}$ reprezintă o moleculă adsorbită fizic. În multe cazuri acesta este nestabil și trece, pe seama unei energii de activare, în starea finală, disociată și chemisorbită. Comparativ, adsorbția hidrogenului dizolvat în apă, pe suprafața electrodului, se poate reprezenta prin:

$$H_{2,sol} + 2H_2O_{ads} \rightarrow 2H_{ads} + 2H_2O_{sol} \qquad (2.XXVIII)$$

În paralel, poate avea loc și adsorbția fizică prin înlocuirea uneia sau a două molecule de apă, dar în cazul hidrogenului ea nu este energetic favorizată. Prin urmare, adsorbția pe o suprafață solvatată este o reacție de substituție, iar entalpia liberă de adsorbție standard $\Delta_{ads}G^\circ$ ce o însoțește, se obține prin diferența dintre entalpiile libere de adsorbție ale solvatului (care se adsoarbe) și a solventului (care este deplasat). Corespunzător procesului (2. XXVIII) avem deci:

$$\Delta_{ads}G^\circ = (2\mu^\circ_{H,\,ads} - \mu^\circ_{H_2,\,sol}) - 2\,(\mu^\circ_{H_2O,\,ads} - \mu^\circ_{H_2O,\,sol}) = \Delta_{ads}G^\circ_{H_2} - 2\Delta_{ads}G^\circ_{H_2O} \qquad (2.\Gamma2)$$

Deci, în condiții egale, moleculele vor tinde să se adsoarbă astfel la suprafața electrodului încît să fie înlocuite cît mai puține molecule de apă. Această tendință poate fi însă compensată de o mare energie de legătură cu suprafața, într-una din configurațiile posibile.

Adsorbția depinde, de asemenea, de solubilitatea adsorbatului; cu cît e mai mică solubilitatea, cu atît e mai mare adsorbabilitatea. Cercetări sistematice efectuate asupra unor clase de substanțe organice au relevat o legătură liniară între entalpia liberă de adsorbție standard și entalpia liberă de solvatare, în interiorul fiecărei serii omoloage. Din comparația

adsorbției pe mercur a butanolului și a fenolului dizolvați în apă și metanol s-a observat o concentrație superficială (și deci un coeficient de adsorbție) mai mare în cazul soluțiilor apoase (solvații aveau aceeași concentrație molară de volum). Este mai mult ca probabil ca apa să fie mai puternic adsorbită pe suprafața mercurului decît metanolul, grație dimensiunilor mai reduse și momentului dipolar mai mare. Prin urmare, considerînd numai entalpia liberă de adsorbție, ar trebui să fie favorizată adsorbția din metanol. Constatarea experimentală, în dezacord cu aceasta, nu poate avea la bază altă explicație decît solubilitatea mult mai mică a ambilor alcooli în apă. Pentru a evita efectul diferenței de solubilitate, coeficientul de adsorbție trebuie comparat la aceeași valoare a activității solvatului în soluție, raportată la adsorbantul pur, avînd activitatea unitară.

O altă diferență importantă între cele două tipuri de adsorbție constă în posibilitatea controlării electrosorbției prin diferența de potențial de la interfața electrod-electrolit. În acest fel sistemul dobîndește un nou grad de libertate; constanta de echilibru a procesului de adsorbție poate fi modificată la temperatură și concentrație de volum constante, iar adsorbția se poate urmări prin măsurători electrice. Experimental, aceasta se poate evidenția prin cunoscutele curbe clopot, care reflectă dependența de potențial a gradului de acoperire. În soluții minuțios purificate, este posibilă obținerea de suprafețe reproductibile, dacă potențialul electrodului este bine stabilit sau variază după un ciclu programat.

Adsorbția pe electrozi a unor specii ionice sau neutre (radicali) este nelipsită în procesele de electrod. Uneori în aceeași reacție globală pot apărea mai multe specii adsorbite; astfel sînt de exemplu speciile OH, O sau HO_2, în reacția de descărcare a oxigenului sau NH_2, NH și N în reacția de oxidare a amoniacului. Etapele de adsorbție pot să preceadă procesul de transfer de sarcină, așa cum se întîmplă de pildă la ionizarea hidrogenului, unde adsorbția moleculelor de H_2 se soldează și cu disocierea în atomi, sau pot să urmeze după etapa de transfer de sarcină, așa cum se întîmplă la electrosinteza K o l b e cu radicalii CH_3COO sau CH_3.

Concentrația speciilor adsorbite la suprafața electrodului depinde de potențial și de vitezele etapelor producătoare și consumatoare ale acestor specii.

2.2.3.3 ELECTROSORBȚIA SUBSTANȚELOR ORGANICE

Măsurătorile de adsorbție a substanțelor organice pe electrozii metalici urmăresc obținerea următoarelor informații:

— în ce condiții de temperatură, presiune sau concentrație și pe ce metal are loc chemisorbția compușilor în discuție;

— stoechiometria procesului de adsorbție: este sau nu chemisorbția disociativă sau asociativă; cîte centre sînt angajate la adsorbția unei molecule; specia adsorbită se bucură sau nu de mobilitatea superficială; care este natura legăturii?

— energetica adsorbției; constanta de echilibru și variația ei cu temperatura; entalpia liberă, entalpia și entropia de adsorbție precum și variațiile lor cu temperatura; energia de activare a adsorbției și tăria legăturii dintre adsorbat și substrat;

— izoterma de adsorbție; dependența acoperirii de concentrație, temperatură, potențial, solvent și pH;

— cinetica adsorbției; viteza adsorbției și a desorbției.

Din păcate, în actualul stadiu, măsurătorile experimentale nu epuizează decît în mică măsură dezideratele de mai sus. Mai bine cunoscută este adsorbția pe electrozi metalici lichizi, în special pe Hg, grație proprietăților deosebite ale acestuia. Trebuie menționat faptul că și la adsorbția gazoasă informațiile acumulate sînt, adeseori, departe de a fi complete.

Multe din metodele folosite în adsorbția gazoasă nu se pot aplica în electrosorbție, din cauza diferenței fundamentale ce există între cele două feluri de adsorbție. Electrosorbția se poate studia prin una din următoarele metode: culometrică, măsurători de capacitate diferențială a stratului dublu, măsurători de tensiune superficială în funcție de polarizare, cu trasori radioactivi, spectrofotometrică, elipsometrică. Au fost de asemenea încercate spectroscopia în *IR*, folosind reflexia internă și rezonanța electronică de spin, fără a se obține însă succese prea mari. Deoarece fiecare metodă are limitări bine determinate, nu se poate preciza care din ele ar fi cea mai bună. De aceea, la studierea unui sistem dat, este indicată folosirea tuturor metodelor disponibile, pentru a se obține informații complimentare.

O cerință esențială în cercetarea adsorbției, nu întotdeauna îndeplinită, constă în realizarea unor condiții care să permită reproductibilitatea atît a substratului cît și a adsorbatului. De aceea așa cum studierea gazelor a impus realizarea prealabilă a vacuumetrelor de ionizare Bayard-Alpert, tot așa, măsurătorile de adsorbție din soluție pe electrozi solizi, necesită punerea la punct a unor metode de determinare sau de control a purității soluțiilor și a curățeniei electrozilor.

Literatura conține încă foarte puține date asupra energeticii de adsorbție pe electrozi metalici solizi. Cele mai multe date se referă la adsorbția pe Hg. Se constată că valorile entalpiilor la adsorbția din soluții sînt net mai pozitive decît cele corespunzătoare adsorbției din fază gazoasă (v. tabelul 2.7), ceea ce e de așteptat pentru reacțiile de substituție.

Tabelul 2.7

Entalpii de adsorbție (kcal/mol)

Adsorbant	Adsorbție din fază gazoasă			Electrosorbție		
	H_2	CO	C_2H_6	H_2	C_2H_4	C_6H_6
W	−45	−82	−102			
Ni	−30	−42	−58			
Fe	−32	−46	−68			
Rh	−28		−50	−18,5		
Pd	−26					
Pt				−18,5	0	+10
Cu		− 9	−19			
Au		− 9	−21			

Din analiza datelor cuprinse în tabele 2.8—2.10 rezultă că în majoritatea cazurilor, diferența dintre entalpiile libere electrochimice de adsorbție standard $\Delta_0\bar{G}°$ sînt în general mai mici decît 5 kcal/mol și rareori înregistrează valori cuprinse între 5 și 10 kcal/mol.

Tabelul 2.8

Entalpia liberă de adsorbție netă pe Hg (kcal/mol)
(HCl 0,1 N; θ = 25; potențialul maxim electrocapilor

Grupa funcțională grefată pe:	$n-C_4H_9$	$-C_6H_6$	$-C_{10}H_7$
OH	3,7	5,6	8,8
CHO	6,5	6,6	9,0
COOH	4,5	6,7	8,6
CN	4,5	6,0	
NH_3^+	2,9	3,9	7,3
SH	4,9	7,5	
SO_3^-	2,6	3,8	7 – 7,5
CO	8		

Tabelul 2.9

Entalpia liberă electrochimică de adsorbție a unor baze organice pe Hg (kcal/mol) (ε = — 600 mv/ECS; 26°C)

Adsorbatul	HCl 1 N		KCl 1 N	
	θ = 0,5	=0,25	θ = 0,5	= 0,25
Piridină	2,5	4,8	4,4	
2-NH_3-piridină	4,5	5,3	4,0	
2-Cl-piridină	3,5	5,6	5,3	5,9
1,2,3,6-tetrahidropiridină	3,7	4,6	4,5	
Piperidină	3,6	4,3	4,6	
Anilină	4,1		4,5	

Tabelul 2.10

Entalpia liberă electrochimică de adsorbție la potențialul adsorbției maxime, pe electrozi solizi (kcal/mol)

Electrodul	Adsorbatul				
	A	B	C	D	E
Ni	6,0	6,8			
Fe	7,0	6,6			
Cu	7,0	7,3			
Pd		6,2			
Pt	8,4	7,4	5,6	5,7–8,7	
Au	0,7*			6,1	5,8

A: naftalen în $NaClO_4$ 1N
B: n decilamină în $NaClO_4$ 0,9N: NaOH 0,1N
C: etilenă în H_2SO_4 1N
D: benzen în H_2SO_4 1N
E: ciclohexan în H_2SO_4 1N
* H_2SO_4 1N

Entalpia liberă electrochimică de adsorbție standard netă a fost definită prin relația

$$\Delta_{0,netă}\overline{G}^{\circ}_{0} = \left(\overline{\mu}^{\circ,ads}_{A} - \overline{\mu}^{\circ,sol}_{A}\right) - n\left(\overline{\mu}^{\circ,ads}_{H_2O} - \overline{\mu}^{\circ,sol}_{H_2O}\right), \tag{2.113}$$

unde $\overline{\mu}^{\circ,ads}_{A}$ și $\overline{\mu}^{\circ,ads}_{H_2O}$ sînt potențialele electrochimice standard ale adsorbatului și ale apei în stare adsorbită, referitoare la fracția molară unitară pe suprafața metalului; $\overline{\mu}^{\circ,sol}_{A}$ și $\overline{\mu}^{\circ,sol}_{H_2O}$ potențialele electrochimice standard ale absorbatului și apei în soluție, atunci cînd fracțiile lor molare sînt unitare în soluție, iar n numărul de molecule de apă substituite.

Datele tabelului 2.9. s-au obținut din izoterma de adsorbție de tip L a n g m u i r:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{c_A}{55{,}5}\, exp(-\Delta_0\overline{G}^{\circ}/RT). \tag{2.114}$$

Efectul nivelator ce se constată în legătură cu energetica electrosorbției constituie o dovadă a influenței puternice pe care o exercită solventul la fixarea adsorbantului din soluție. În acest sens electrosorbția este mult mai asemănătoare cu adsorbția gazoasă competitivă, în prezența vaporilor de apă.

Din cercetarea unui mare număr de date referitoare la adsorbția organică pe electrodul de Hg, se pot desprinde următoarele concluzii:

— maximul de adsorbție e în general ușor negativ față de *PIN* la molecule alifatice și deplasat spre valori pozitive pentru cele aromatice; *PIN* e deplasat spre valori pozitive prin adsorbția de compuși alifatici și spre valori negative la adsorbția substanțelor aromatice; deplasarea *PIN* se datorează substituirii moleculelor organice cu dipolii apei;

— adsorbția moleculelor neutre este puternic micșorată de adsorbția competitivă a anionilor; aceștia însă pot favoriza adsorbția cationilor organici, prin diminuarea forțelor repulsive de pe suprafața adsorbită.

— în general, moleculele alifatice sînt orientate perpendicular (în picioare), în timp ce moleculele aromatice sînt fixate culcat pe suprafața electrodului metalic;

— entalpia liberă de adsorbție tinde spre valori mai negative cu acoperirea, pe suprafețe încărcate negativ și devine mai pozitivă cu acoperirea, pe suprafețe electrodice avînd sarcina netă pozitivă.

O comparare a curbelor de capacitate diferențială-potențial în prezența sarcinilor organice arată, în prima aproximație, o asemănare între cele obținute pe metale solide și pe Hg.

Unele corelări utile se pot face între stabilitatea compușilor organometalici ai metalelor tranziționale și proprietățile adsorbtive și catalitice în fază gazoasă ale acestora. Astfel, complecșii π cu olefinele s-au obținut cu toate metalele grupei a VIII, dar tăria legăturii metal — olefină depinde în mare măsură de alți liganzi prezenți în complex. Toate metalele acestea adsorb olefine și manifestă activitate catalitică în hidrogenarea lor. Din păcate asemenea corelări nu se pot extinde și la electrosorbție. Foarte interesantă ar fi o comparare a unor regularități sau tendințe observate la adsorbția în fază gazoasă, obținute în prezența vaporilor de apă, adică în condiții de adsorbție competitivă, care să se aplice și la electrosorbție, dar deocamdată, asemenea date nu ne stau la dispoziție.

2.2.3.4. CARACTERISTICILE ELECTROSORBITIVE ALE UNOR COMPUȘI (OXID DE CARBON, ACID FORMIC, ALCOOLI ȘI HIDROCARBURI)

Oxidul de carbon se adsoarbe pe electrodul de platină din soluții apoase, pînă la acoperire totală, între 0,4 și 0,9 V/*EHN*; acoperirea scade brusc la 0, la aproximativ 0,91 V. Tăria legăturii Pt—CO se poate demonstra prin aceea că moleculele de CO rămîn adsorbite în stratul monomolecular complet, chiar și după îndepărtarea CO din soluție și că ele nu pot fi deplasate de molecule H_2 nici la potențiale negative.

Adsorbția acidului formic pe electrodul de Pt s-a studiat culometric. Curbele acoperire-potențial sînt reprezentate în figura 2.33. Viteza de adsorbție este relativ mică, atingerea acoperirii de echilibru necesitînd aproximativ 150 s. Adsorbția acidului formic este descrisă de o izotermă Langmuir, iar cercetările asupra mecanismului oxidării lui anodice indică prezența unei adsorbții disociative pe suprafața electrodului.

În figura 2.34, este redată variația acoperirii cu metanol în funcție de potențialul unui electrod de platină; curbele s-au obținut prin măsurători culometrice. S-ar părea că adsorbția e de tip Temkin, potențialul la care θ începe să descrească marcînd formarea oxidului de carbon. Din analiza gazelor degajate atunci cînd un electrod de platină platinată se introduce într-o soluție de alcooli, se conchide posibilitatea unor reacții de dehidrogenare, hidrogenare și autohidrogenare. Cînd electrodul de platină este saturat cu hidrogen, în gaz predomină hidrocarbura avînd același număr de atomi de C cu ai alcoolului original.

Electrosorbția unor hidrocarburi ca etilena, benzenul și propanul pe electrodul de platină, a fost urmărită prin metode electrice sau cu trasori radioactivi. În ceea ce privește etilena, s-a observat o adsorbție de tip Langmuir, viteza de adsorbție a etilenei fiind controlată de difuzia spre suprafața de platină; adsorbția s-a dedus că este asociativă.

Comparînd acoperirile diverselor hidrocarburi pe electrod de negru de platină, acestea se pot grupa în următoarele categorii:

- adsorbție caracterizată prin $\theta < 0{,}1$ (metanul);
- adsorbție caracterizată prin $0{,}2 < \theta < 0{,}3$ (etan, propan);
- adsorbție caracterizată prin $0{,}7 < \theta < 0{,}8$ (hidrocarburi nesaturate).

Fig. 2.33. Adsorbția acidului formic de diverse concentrații pe electrodul de platină.
1 — 30°C, 10^{-4}M; *2* — 90°C; 1M; *3* — 25°C, 1M, *4* — 40°C, 1M; *5* — 30°C, 1M.

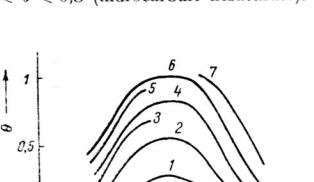


Fig. 2.34. Adsorbția metanolului pe electrod de platină la diverse concentrații:
1 — 10^{-3}M; *2* — $10^{-2,5}$M; *3* — $5\cdot10^{-2}$M; *4* — 10^{-1}M; *5* — $5\cdot10^{-1}$M; *6* — 1M; *7* — 5M.

Din studii galvanostatice ale adsorbției propanului pe Pt rezultă că la 0,2 V/EHN fiecare moleculă de C_3H_8 este legată de un atom superficial de Pt, dar de la 0,3—0,5 V/EHN, aceeași moleculă angajează în adsorbție 3 centre superficiale. Adsorbția propanului, ca și a butanului de altfel, pe suprafața platinei, este disociativă.

Adsorbția C_6H_6 s-a găsit în bună concordanță cu izoterma lui T e m k i n. Se pare că prin fixarea adsorbtivă, caracterul aromatic al C_6H_6 se pierde și că o moleculă este capabilă să substituie 9 molecule de H_2O. Cercetări cu radioizotopi, efectuate la electrosorbția unor hidrocarburi aromatice la interfața Au/electrolit, conduc la concluzia unei orientări planare a acestora, ceea ce sugerează formarea unor legături π între substrat și moleculele adsorbite.

Tabelul 2.11 conține valori ale *PIN* măsurate la diverse interfețe metal electrolit.

T a b e l u l 2.11

Potențialul încărcării nule (PIN) a unor metale în soluții apoase

Metalul	Soluții	ε_{PIN}(V/*EHN*)
Ag	KCl 0,1N	−0,80
Ag	$AgNO_3$ 0,002N	−0,70
Ag	$AgNO_3$dil. + KNO_3 1N	−0,02
Ag	$AgNO_3$dil. + KNO_3 1N	+0,05
Al	KCl 0,01N	−0,52
Au	KCl 0,1n	−0,1
Au	diluate de electroliți	+0,05
Bi	KCl 0,01N + H_2SO_4 0,01N	−0,40
Bi	HCl 0,01N	−0,36
C (grafit)	NaCl 0,05N	−0,07
C (cărbune activ)	Na_2SO_4 1N + H_2SO_4 1N	−0,03
Cd	KCl 0,005N	−0,89
Cd	diluate de electroliți	−0,71
Co	H_2SO_4, Na_2SO_4 + NaOH(*p*H 1−6)	−0,3 la −0,5
Cr	NaOH 0,01N	−0,45
Cu	saline acidifiate	−0,26
Cu	KCl 0,01N	+0,07
Fe	H_2SO_4 0,001N	−0,37
Fe	de acizi	0,00
Ga	KCl 1N + HCl 0,01N	−0,97
Ga	KCl 1N + HCl 0,1N	−0,62
Hg	diluate de electroliți	−0,19 ± 0,003
Na(Hg) 1 atom-g/l de amalgam	LiCl 0,1N + NaOH 0,1N	−1,9
Ni	H_2SO_4 0,001N	−0,06
Ni	H_2SO_4, Na_2SO_4 (*p*H 1−6)	+0,2 la 0,35
Pb	HCl 0,01	−0,75
Pb	Na_2SO_4 1N	−0,56
Pt	H_2SO_4 0,001N	+0,2
Pt	Na_2SO_4 1N	+0,28
Sb	Na_2SO_4 1N	−0,20
Sb	NaF 0,002N	−0,14
Sn	KCl 0,01 N	−0,38
Sn	Na_2SO_4 0,1N; H_2SO_4 0,01	−0,24
Tl	HBr 1N	−0,85
Tl	KCl 0,001N	−0,78
Tl	Na_2SO_4 0,1N	−0,68
Zn	Na_2SO_4 1N	−0,62

La descrierea stratului dublu electric s-a considerat că faza de volum, care cuprinde zona difuză, este nemişcată în raport cu interfaţa metal (sau în general solid)-electrolit. Dacă între aceste faze se produce o mişcare, la interfaţă apar fenomene electrocinetice, cunoscute sub denumirile de electroosmoză, electroforeză, potenţial de curgere şi potenţial de sedimentare. Acestea au o deosebită importanţă în studiul sistemelor coloide (microeterogene), unde se şi tratează pe larg*. De aceea, aici ne vom limita doar la succinta lor caracterizare şi la relevarea unor aplicaţii mai importante.

Electroosmoza apare în urma deplasării fazei lichide în raport cu solidul, într-o capilară, într-un sistem de capilare sau într-un corp poros prin aplicarea unui cîmp electric exterior. Între debitul volumetric V al lichidului şi potenţialul electrocinetic ζ există următoarea egalitate:

$$V = \frac{D\,\mathcal{E}\,\zeta}{4\pi\eta}, \tag{2.115}$$

unde $\mathcal{E}$ este intensitatea cîmpului electric aplicat, D — constanta dielectrică şi η — coeficientul de vîscozitate al lichidului. Expresia poate servi la determinarea potenţialului electrocinetic.

Electroforeza constă în deplasarea suspensiilor, emulsiilor sau solurilor în mediul de dispersie, sub acţiunea unui cîmp electric. Fenomenul se explică prin decompensarea sarcinilor electrice din jurul particulei coloide în urma deplasării sarcinilor din zona difuză mobilă a stratului dublu electric spre unul din polii cîmpului electric aplicat şi este asemănător cu efectul electroforetic menţionat la teoria conductibilităţii soluţiilor de electroliţi a lui Debye-Hückel; în cazul dispersiilor coloide, însă, toate particulele au sarcini de acelaşi semn.

Viteza electroforetică absolută (mărime similară mobilităţii sau vitezei de migrare absolute a ionilor), u, nu depinde de sarcina particulei şi nici de dimensiunile ei:

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}. \tag{2.116}$$

Ea este influenţată de tăria ionică a soluţiei şi de adsorbţia specifică a ionilor, prin intermediul potenţialului electrocinetic. Spre deosebire de ioni, u îşi poate schimba semnul, o dată cu potenţialul zeta, prin adaos de substanţe ionice în soluţie sau modificarea concentraţiei.

Atunci cînd lichidul se presează printr-o capilară sau un corp poros, la capetele acestora se constată o diferenţă de potenţial ce poartă numele de potenţial de curgere. Fenomenul, invers electroosmozei, se datorează aglomerării sarcinilor din stratul difuz, antrenate cu lichidul care suferă presiunea. Potenţialul de curgere ε_c se exprimă prin egalitatea:

$$\varepsilon_c = \frac{\Delta p\, D\zeta}{4\pi\eta\lambda}, \tag{2.117}$$

unde: Δp este diferenţa de presiune existentă la capetele capilarei (sau a corpului poros), iar λ — conductivitatea soluţiei.

* v. E. Chifu, *Chimie coloidală*, E. D. P. Bucureşti, 1969.

Cînd particulele solide dispersate într-un lichid se depun sub efectul cîmpului gravitațional sau centrifugal, se măsoară o diferență de potențial între două puncte aflate la înălțimi diferite în coloana de lichid. Diferența de potențial ε_s se numește potențial de sedimentare, apare în urma unui fenomen invers electroforezei și este legat de potențialul electrocinetic prin egalitatea:

$$\varepsilon_s = \frac{D\zeta}{3\eta\lambda} r^2(d_1 - d_2)gc, \tag{2.118}$$

unde r este raza particulelor, avînd densitatea d_1; g — accelerația gravitațională; d_2 — densitatea lichidului, iar c — concentrația particulelor care sedimentează.

Fenomenele electrocinetice au interesante aplicații industriale. Una din acestea constă în purificarea caolinului în industria porțelanului sau a produselor farmaceutice. Pentru a-l debarasa de principalele impurități care-l însoțesc (cuarț, mică, fier, carbonați), caolinul brut este peptizat într-o soluție de silicat de sodiu, pentru a obține o suspensie coloidală ale cărei particule sînt încărcate negativ. Impuritățile grosiere precipită, dar caolinul este atît de fin divizat încît separarea lui prin filtrare sau centrifugare este imposibilă; aceasta reușește numai pe cale electroforetică. Particulele mici de caolin se îndreaptă spre polul pozitiv unde se descarcă parțial sau total și se depun formînd un strat compact, deshidratat prin electroosmoză. Printr-un dispozitiv adecvat caolinul purificat este apoi separat, iar lichidul reintrodus în circuit pentru a peptiza o nouă cantitate de caolin; cîmpul este de 70—80 V/cm, iar densitatea de curent de cca 10 mA/cm².

Pe această cale se purifică și alți produși, cum ar fi argilele, oxidul de zirconiu, acidul silicic amorf, foarte utilizați în industria farmaceutică.

Menționăm că electroosmoza servește la presarea soluției de tananți prin porii pielor supuse tăbăcirii.

Electroforeza se aplică la separarea cauciucului sau la fixarea lui pe metal. La fel se pot realiza și acoperirile cu grafit sau depunerea pe metale a unor vopsele.

Separarea electroforetică, a proteinelor în special pe hîrtie este exploatată atît în scopuri analitice cît și preparative; în analiză, ea oferă informații necesare pentru stabilirea sau precizarea diagnosticului.

Bibliografie

1. L., Antropov. *Theoretical Electrochemistry*, Mir, Moscow, 1977, cap. 7—10.
2. H., Bauer. *Electrodics*, G. Thieme, Stutgart, 1972, Chapt. 1, 3, 5.
3. J. O'M., Bockris și A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, vol. 2, cap. 7, 8, 9.
4. L., Campanella. *J. Electroanal. Chem.*, 28, 228, 1970.
5. B. B. Damaskin. O. A. Preii și V. V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compounds*, Plenum Press, New York, 1971.

6. J. P., Delahay. *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience Publ., New York, 1965, cap. 8.
7. N., Frumkin. *Adsorption of Organic Compounds at Electrodes*. Modern Aspects of Electrochemistry, 3, 149, 1964.
8. E., Gileadi. *Electrosorption*. Plenum Press, New York, 1967.
9. E., Gileadi. E. Kirowa-Eisner și J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry*, Addison—Wesley, London—Amsterdam, Don Mills, Ontario—Sydney—Tokyo, 1975, secț. 1—4.
10. L., Oniciu. *Chimie Fizică, Electrochimie*, EDP, București, 1977. secț. 15.
11. R. S., Perkins și T. N., Andersen. *Potential of Zero Charge of Electrodes*. Modern Aspects of Electrochemistry, 5, 203, 1969.
12. P. van Ryselberghe. *Some Aspects of Thermodynamic Structure of Electrochemistry*. Modern Aspects of Electrochemistry, 4, 1, 1966.
13. D., Schumann. *J. Chim. Phys.*, 9, 1399, 1967.
14. J. L., Walker (jr.) .*Ion Specific Liquid Ion Exchanger Microelectrodes*. Anal. Chem., 34, 89 A, 1971.

3.

CINETICA ELECTROCHIMICĂ

3.1. INTRODUCERE

Ionii aflați în soluție sînt angajați într-o mișcare neîncetată și dezordonată, în cursul căreia norul ionic din jurul lor se deformează permanent, pe cînd moleculele de apă din sfera internă de hidratare rămîn practic mereu în preajma ionilor, însoțindu-i pretutindeni. Această agitație termică nu transportă ionii către o zonă determinată a soluției ; deplasarea medie a lor în timp este nulă. Atunci cînd ionii sînt supuși unei forțe orientate, cum ar fi un cîmp electric sau un gradient de potențial, se observă un transport net al lor. În acest mod, ionii ajung în zona interfacială electrod electrolit, unde anizotropia forțelor care acționează acolo îi obligă la regrupări structurale necunoscute în faza de volum a soluției. După cum se știe, la interfață există o atmosferă electrică, o separare a sarcinilor de semn contrar, un gradient de potențial, molecule de apă dipolare orientate, molecule organice adsorbite etc. Se pune întrebarea ce se întîmplă cu ionii ajunși la interfață? Răspunsul depinde de natura interfeței. Dacă interfața este ideal polarizată, sarcinile care se găsesc pe ea vor fi supuse unei restricții speciale ; ele nu trebuie să traverseze interfața. S-a menționat că de fapt interfața ideal polarizată este rar întîlnită și că traversarea de către ioni a stratului dublu de la interfața metal-electrolit se constată în majoritatea cazurilor. Traversarea stratului dublu este un proces fundamental, ce stă la baza unor transformări de importanță esențială pentru activitatea practică omenească și constituie obiectul de studiu al cineticii electrochimice, unul din cele mai dinamice capitole ale electrochimiei. Cinetica electrochimică se ocupă, printre altele, de sursele galvanice de curent electric, atît de adînc pătrunse în viața noastră cotidiană, de generarea biocurenților, de coroziune și de imensa activitate depusă pentru prevenirea ei, de sinteza nylonului sau a altor produse de uz larg, de lupta împotriva trombozei, de fabricarea sticlei colorate termo- și fotoreflectante etc. etc.

Transferul de sarcină de-a curmezișul interfeței electrizate constă în schimbul de electroni dintre electrod și particulele dinspre soluție ; particulele pot fi molecule neutre, ioni complecși sau ioni simpli. Transferul de sarcină se soldează cu transformarea chimică a particulelor. Dacă electronii sînt cedați electrodului, substanța se oxidează, iar în caz contrar se reduce :

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \textit{(reducere)} \qquad (3.I)$$

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad \textit{(oxidare)} \qquad (3.II)$$

Deoarece electronul constituie o sarcină electrică, transferul electronilor prin interfață reprezintă un curent electric, al cărui sens depinde de sensul transferului electronic. Se poate întîmpla ca numărul de electroni transferați într-un sens să fie echilibrat de transferul în sens contrar; în acest caz curentul net care traversează dublul strat electric de la interfața metal-electrolit este nul.

Reducerea sau oxidarea unor ioni sau molecule poate avea loc nu numai la interfață (reacție de transfer electronic, eterogenă) ci și în soluție, cînd reacția este omogenă. Ca exemplu, ne poate servi reducerea ionilor Fe^{3+} cu ionii Sn^{2+}:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}; \qquad (3.III)$$

cum în soluție sensul de transfer al electronului se efectuează în toate azimuturile posibile, datorită compensărilor mutuale, nu se va constata vreun curent electric, deoarece nu există transport net de sarcină.

Prin urmare, transferul electronului în fază omogenă nu are decît implicații chimice, pe cînd transferul eterogen la interfață, are atît implicații chimice, deci producerea de substanțe, cît și electrice, adică generare sau consum de curent electric. Dar o singură interfață nu este capabilă nici de efecte chimice și nici de generarea curentului electric, deoarece introducerea sa într-un circuit necesită neapărat încă o interfață metal-electrolit. Ansamblul astfel obținut constituie o pilă sau o celulă de electroliză, după cum sistemul generează sau consumă energie electrică.

Transportul sarcinii electrice diferă în faza metalică și în electrolit; în metal el este efectuat de electroni, iar în electrolit de către ioni, astfel că interfața metal-electrolit constituie limita dintre conductibilitățile de tip electronic și ionic și poate fi considerată ca o joncțiune electron-ion ($e^- - i$), asemănătoare cu o joncțiune $n - p$ de la semiconductori. Sub acest aspect pila electrochimică sau o celulă de electroliză este un sistem de joncțiune $e^- \text{-} i \text{-} e^-$.

Să considerăm cazul celulei de electroliză, legată în circuitul unei surse de curent continuu (fig. 3.1). Electronii trimiși de polul negativ al sursei de curent continuu S se scurg prin conductor la electrodul metalic (catod), la a cărui suprafață are loc schimbarea mecanismului de conductibilitate. Sarcina electrică transportată pînă aici de electroni este preluată de ionii pozitivi, sosiți din soluție în planul interior al stratului Helmholtz; ionii pozitivi sînt reduși. Ionii negativi, dirijați spre cealaltă interfață (anod) transportă, ca și ionii pozitivi, o cantitate de electricitate proporțională cu numărul lor de transport; ajungînd la anod ei se descarcă, oxidîndu-se. Totodată are loc o nouă schimbare a mecanismului de conductibilitate: din ionică ea devine iarăși electronică. Pentru a închide circuitul, electronii depuși la anod, se vor scurge prin conductor spre polul pozitiv al sursei de curent continuu.

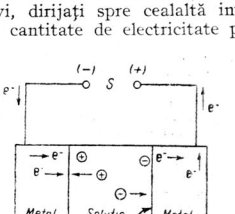


Fig. 3.1. Scurgerea electricității într-o celulă de electroliză legată la o sursă de curent continuu.

Se știe, că din punct de vedere termodinamic, reacțiile chimice se pot clasifica în reacții posibile, care au o desfășurare spontană și se caracterizează prin afinitate negativă ($\Delta G < 0$)

și reacții imposibile, a căror afinitate fiind pozitivă ($\Delta G > 0$) nu se pot desfășura spontan. În celulele de electroliză avem de a face cu a doua categorie de reacții, pe cînd în generatoarele de energie electrică, precum și în procesele ce însoțesc coroziunea electrochimică, desfășurarea este spontană în condițiile date și are o afinitate negativă.

3.2. SCURT ISTORIC

Primele cercetări asupra cineticii de electrod se leagă de începutul acestui secol, iar noțiunea de supratensiune a fost introdusă în 1889. Tafel stabilește relația logaritmică dintre supratensiune și densitatea de curent în 1905, dar concepția modernă asupra supratensiunii se cristalizează mult mai tîrziu (Butler, 1925). Erdey-Gruz și Volmer (1930) introduc coeficientul de transfer în descrierea curbelor curent-potențial în cazul particular al descărcării ionului H_3O^+. Astăzi, acest coeficient este universal acceptat ca mijloc de a evita detalierea stării active, în interpretarea datelor cinetice experimentale. Legătura esențială dintre structura stratului dublu și cinetica de electrod a fost semnalată de Frumkin în 1933, teoria sa rămînînd în picioare și în zilele noastre.

Noțiunea de stare de activare sau de tranziție, devenită un instrument esențial în interpretarea cineticii gazoase, este introdusă în cinetica de electrod în 1935 de Horiuti și Polanyi. Diagramele energetice ale acestor autori, deși constituie o reprezentare descriptivă a variațiilor de energie și o interpretare grafică a coeficientului de transfer, au limitări serioase.

Pînă prin 1947, cinetica de electrod s-a limitat mai ales la procesul de descărcare a ionului H_3O^+ și într-o măsură minoră la procesul de descărcare electrolitică a oxigenului. Polarografic s-au studiat și alte cîteva cazuri, dar fără a vreo interpretare cinetică. Fenomenele de supratensiune ale hidrogenului și oxigenului s-au bucurat de o atenție deosebită, din cauza importanței lor practice considerabile.

Limitările impuse de transferul de masă au fost învinse progresiv prin dezvoltarea metodicii și a aparaturii, ceea ce a permis studierea și a altor sisteme decît hidrogenul și oxigenul. Totuși electrozii de oxigen și hidrogen au importanță fundamentală, iar interesul pe care-l suscită pentru pilele de combustie a stimulat și continuă să stimuleze cercetările asupra lor.

Din 1947 încoace, s-au dezvoltat numeroase tehnici pentru studiul reacțiilor rapide și se pare că în prezent se preferă aplicarea și extinderea metodelor existente și nu complicarea în plus a metodologiei și a aparaturii existente. Lucrările lui Dolin, Erșler și Frumkin (1940) asupra impedanței electrodului de hidrogen, au constituit începutul unei perioade care a continuat cu aplicarea măsurătorilor de impedanță faradaică la procesele de electrod relativ rapide (Randler, Erșler). Interpretarea cinetică a curenților polarografici a transformat polarografia clasică într-o metodă utilă de studiu a cineticii de electrod, limitată însă la un număr redus de cazuri.

Elucidarea mecanismelor proceselor de electrod se face în primul rînd prin analizarea curbelor de polarizare curent — potențial. Determinarea coeficienților stoechiometrici (Horiuti, 1948) oferă o cale pentru distingerea unui mecanism de altul, fără a fi însă lipsită de echivoc în privința mecanismului particular. Mai valoroase sînt însă determinările de ordin de reacție, aplicate larg de Gerischer și Vetter (1950). O altă tratare se leagă de școala praghează de polarografie, inițiată de Brdička și Wiesner (1943) și a înregistrat succese însemnate în cazul proceselor de electrod simple, cum sînt reducerea precedată de combinare ionică ș.a. Dezvoltarea metodelor de relaxare sau de perturbare în anii 50 ai secolului nostru au răpit monopolul deținut de metoda polarografică, fără a-și știrbi însă meritele.

Se mai poate menționa și aplicarea metodei de rezonanță paramagnetică de electron, pentru decelarea și evaluarea cantitativă a radicalilor formați ca produși intermediari în procesele de electrod (Geske, Maki, 1959). Ea deschide perspective interesante în deosebi în cercetarea proceselor de electrod care implică substanțe organice. Multe lucrări în acest sens au folosit procesele de electrod pentru a prepara radicali, care au fost studiați apoi prin *RES*; radicalii trebuie să fie însă stabili pentru a difuza pe un parcurs destul de lung pentru a fi decelați ceea ce constituie o limitare serioasă a metodei.

Metoda discului rotitor oferă de asemenea posibilitatea studierii intermediarilor generați pe disc și transferați rapid spre electrodul inelar. Potențialele discului și ale inelului se ajustează independent.

Legătura dintre cinetica de electrod și stuctura stratului dublu sesizată, așa cum am menționat, de Frumkin în 1933, nu a atras atenția altor cercetători decît prin 1958. Studiul proceselor de electrod în prezența unor substanțe organice adsorbite, a demonstrat influen-

ța directă a structurii stratului dublu asupra adsorbției. Aplicațiile tehnologice la inhibarea coroziunii se cunosc de mai mult dar interpretările teoretice fundamentale, sînt departe de a fi satisfăcătoare. Prezența adsorbatului organic poate cauza cel puțin două efecte: variația densității de curent cu acoperirea și modificarea potențialului în planul exterior H e l m h o l t z al stratului dublu. La un grad mic de acoperire, aceste două efecte sînt răspunzătoare pentru majoritatea variațiilor de densitate de curent de schimb măsurate.

Majoritatea cercetărilor se ocupă mai mult cu definirea și măsurarea parametrilor caracteristici ai cineticii de electrod, elucidarea mecanismului de reacție și studiul efectelor de strat dublu. Analiza detaliată a transferului de masă este doar incidental făcută, deși ea este adeseori esențială, deoarece cinetica de electrod poate fi controlată simultan și de transferul de masă, și de cel de sarcină.

Una din problemele fundamentale este corelarea parametrilor cinetici cu proprietățile moleculare sau atomice. Rezultate în această direcție s-au obținut la polarografia compușilor organici, reducerea ionilor complecși metalici și, într-o măsură foarte limitată, la descărcarea hidrogenului și oxigenului pe diverse metale. Corelarea cineticii de electrod cu proprietățile suprafeței, cum ar fi la depunerea metalelor pe electrozi solizi, a cunoscut reale progrese în ultimii ani (B o c k r i s, F i s c h e r, G e r i s c h e r ș.a.).

3.3. ELECTROLIZA ȘI LEGILE ELECTROLIZEI

Să considerăm doi electrozi de platină, scufundați în apă, acidulată cu H_2SO_4 sau alcalinizată cu NaOH, pentru a o face bună electroconductoare. După legarea electrozilor la polii unui generator de curent continuu și fixarea diferenței de potențial la o valoare potrivită, este posibilă descompunerea apei, după următoarele reacții de electrod:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad \text{(la catod)} \qquad (3.IV)$$

$$4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O \qquad \text{(la anod)} \qquad (3.V)$$

Nu intrăm deocamdată în detaliile acestor reacții de electrod, deoarece ele vor fi reluate în secțiunile următoare; reținem posibilitatea descompunerii apei cu ajutorul curentului electric adică electroliza apei. Ea se poate efectua la temperaturi mult mai coborîte decît necesită disocierea termică și este controlată de diferența de potențial dintre electrozii celulei de electroliză; prin modificarea judicioasă a acestei diferențe de potențial se pot descompune electrolitic și alte substanțe. Deoarece se folosește la obținerea de noi substanțe, celula de electroliză se mai poate numi și reactor electrochimic.

Viteza de formare a noilor substanțe depinde de intensitatea curentului care traversează electrolizorul, iar legătura dintre mărimea curentului electric și cantitatea de produs de electroliză este exprimată prin legile lui F a r a d a y, elaborate în 1833. Investiția de energie electrică necesitată de electroliză depinde de natura substanțelor, de mediul dizolvant, temperatura și *p*H-ul soluției etc.

Legile se pot enunța în felul următor:

1. În orice descompunere electrolitică, mărimea acțiunii chimice depinde de cantitatea de electricitate Q ce traversează soluția sau topitura. Exprimînd acțiunea chimică prin masa m a produsului de electroliză, se poate scrie:

$$m = const.\ Q. \qquad (3.1)$$

2. Masele diverselor substanțe separate la electrozi de către aceeași cantitate de electricitate se găsesc între ele în aceeași proporție ca masele lor echivalente.

Deoarece depunerea sau dizolvarea prin electroliză a unui echivalent gram E necesită cantitatea de electricitate de 1 faraday ($\mathcal{F}$), se poate scrie raportul:

$$\frac{m}{E} = \frac{Q}{\mathcal{F}} . \tag{3.2}$$

Comparînd relațiile (3.1) și (3.2) rezultă

$$const. = \frac{E}{\mathcal{F}} . \tag{3.3}$$

Făcînd înlocuirile:

$$Q = It \tag{3.4}$$

și

$$E = \frac{A}{z} , \tag{3.5}$$

unde I este intensitatea curentului (în amperi), t timpul în secunde, A masa atomică, iar z valența elementului separat, avem:

$$m = \frac{itA}{z\mathcal{F}} \tag{3.6}$$

Relația (3.6) servește sau la calculul masei m exprimate în grame, depuse în condiții date de electroliză, sau a cantității de electricitate necesare pentru depunerea unei cantități determinate dintr-un element dat sau a numărului Faraday, $\mathcal{F}$.

Demonstrarea valabilității legilor lui Faraday nu este întotdeauna o sarcină ușoară, îndeosebi atunci cînd la electrozi pot avea loc două sau mai multe procese simultane. Acesta este, de exemplu, cazul depunerii unui metal cu degajare paralelă de hidrogen (v. secț. 4.3.6), cînd, evident, numai o parte din cantitatea totală de electricitate ce trece prin celula de electroliză este consumată pentru depunerea metalului. De asemenea, este posibil ca produsul electrolizei să reacționeze cu materialul electrodului, cu solventul sau cu vreo substanță aflată în soluție. În absența acestor procese jenante valabilitatea legilor lui Faraday este evidentă, ceea ce permite utilizarea procesului de electroliză pentru măsurarea cantității de electricitate; celulele de electroliză utilizate în acest scop se numesc culometre.

Două tipuri de culometre precise au fost utilizate pentru determinarea faraday-ului; culometrul cu iod și cel cu argint. În culometrul cu iod, la anod are loc formarea moleculelor I_2, care se dizolvă în soluția apoasă de KJ, iar la catod se formează ioni I^- din iodul elementar. Deoarece se poate doza atît iodul consumat la un electrod cît și iodul apărut la celălalt electrod, metoda oferă o dublă cale de determinare a lui $\mathcal{F}$, cele mai bune măsurători dau $\mathcal{F} = 96\,492$ C/echivalent gram.

Culometrul cu argint în forma sa originală este schițat în figura 5.39. El consta dintr-un creuzet de platină, *1* montat pe blocul izolator *2* care conține soluția apoasă de $AgNO_3$ în care este scufundat electrodul de argint *3*; pe fundul creuzetului se găsește electrodul de Pt (−) *4*. La închiderea circuitului electric, argintul se solvă la electrodul de argint și se depune pe pereții creuzetului de platină; vasul poros, *5*, ce înconjoară

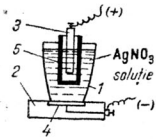


Fig. 3.2. Culometrul de argint.

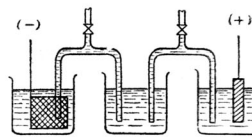


Fig. 3.3. Culometrul cu argint care a servit la determinarea precisă a numărului lui Faraday.

electrodul de argint se folosește pentru a evita eventuala cădere a unor particule solide în creuzetul de platină. Cantitatea de argint depusă în cursul electrolizei se determină prin cîntărirea creuzetului de platină, după spălare și uscare. Pe această cale s-a obținut $\mathcal{F} = 96478$ C/echivalent gram.

O sursă probabilă de erori în determinările cu culometrul de argint, schițat în figura 3.2, ar putea-o constitui ocluzia unor cantități de soluție de azotat de argint în depozitul de argint, ceea ce ar conduce la valori eronate, mai mici, ale lui $\mathcal{F}$. Determinări mai recente (1960) efectuate de Craig ș.a. evită acest neajuns, prin măsurarea cantității de argint care se dizolvă anodic, într-un culometru schițat în figura 3.3. Acesta constă din 3 pahare Berzelius, care conțin o soluție apoasă de 20% acid percloric și 0,5% perclorat de argint. Paharele extreme conțin electrozii, dintre care unul este o placă sau o bară de argint purificat, iar celălalt o plasă de platină avînd forma cilindrică. Legătura dintre soluțiile conținute în pahare se realizează cu două sifoane electrolitice, iar calcularea numărului lui Faraday se face pe baza scăderii în greutate înregistrate la electrodul de argint; valoarea găsită astfel este de 96 490,0 $\pm$ 2,4 C/echivalent gram. Față de aceasta, valoarea găsită cu culometrul cu iod este în bun acord, iar abaterea cu 0,0124% a valorii obținute cu culometrul de argint (variantă originală) s-ar putea explica prin ocluziile de $AgNO_3$ în argint. În continuare va fi utilizată valoarea de 96 490, iar cînd rigoarea calculelor nu o cere, valoarea rotunjită de 96 500.

În practică se utilizează și alte tipuri de culometre. Astfel cantități de electricitate mici pot fi măsurate precis cu ajutorul unui culometru cu gaz, în care se măsoară volumul gazului produs de o reacție de electroliză adecvată; de cele mai multe ori se apelează la electroliza apei. Măsurarea volumului de gaz poate fi înlocuită printr-o titrare. Se știe că la degajarea unui mol de hidrogen gazos se consumă $2\mathcal{F}$, cu producerea simultană a 2 echivalenți gram de ioni OH^-; separînd spațiile electrodice, ionii OH^- pot fi dozați cu o soluție titrată de acid mineral; se reține că 1 ml de acid 10^{-2} N este echivalent cu 0,9649 C.

Culometrul cu iod poate fi adaptat și pentru măsurători de cantități de electricitate mici, dacă iodul eliberat electrolitic se determină colorimetric.

Pentru măsurători obișnuite se folosește culometrul cu cupru. Cu el se obțin rezultate bune dacă se utilizează un electrolit potrivit, iar suprafața catodului nu este exagerat de mare; pentru mărirea preciziei se recomandă evitarea contactului cu aerul atmosferic, folosind azot, deoarece oxigenul din aer poate favoriza unele reacții laterale nedorite.

Celula de electroliză conține un electrolit avînd compoziția: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 150 g, H_2SO_4 — 50 g, C_2H_5OH — 50 g, apă 1 000 g și electrozi de cupru (doi anozi uniți printr-un conductor și un catod intermediar avînd dimen-

Tabelul 3.1

Echivalenți electrochimici E_e ai unor elemente și ai unor electroliți

Element sau electrolit	Z	E_e (g/C)
— Ag	1	1,1179 · 10^{-3}
— Cu (II)	2	0,3293 · 10^{-3}
— Zn	2	0,3387 · 10^{-3}
— Cd	2	0,5824 · 10^{-3}
— Fe(II)	2	0,2893 · 10^{-3}
— Ni(II)	2	0,3040 · 10^{-3}
$AgNO_3$	1	1,76 · 10^{-3}
KCl	1	0,97 · 10^{-3}
HCl	1	0,38 · 10^{-3}
$Pb(NO_3)_2$	2	1,72 · 10^{-3}
$CuCl_2$	2	6,9 · 10^{-3}

siunile de circa 12 × 10cm și respectiv 12 × 6 cm) tăiați din tablă de cupru avînd grosimea de circa 1 mm. În timpul electrolizei pe catodul cîntărit prealabil, se depune cupru metalic. La sfîrșitul experienței catodul este scos din culometru, spălat, uscat și recîntărit. Cîștigul de masă, exprimat în grame, împărțit la echivalentul gram al cuprului (31,77g) dă numărul de culombi scurși în timpul electrolizei; corespunzător, 1 C depune 0,3293 mg cupru metalic, valoare ce reprezintă echivalentul electrochimic al cuprului.

În tabelul 3.1 sînt dați echivalenții electrochimici E_e ai unor elemente și ai unor electroliți.

Uneori, cantitatea de substanță separată la unul din electrozi este mai mică decît cea calculată pe baza legii lui Faraday; ca exemplu, se pot alege o soluție acidă de $ZnSO_4$ sau alta de clorură alcalină. Abaterea de la legea lui Faraday este însă numai aparentă, deoarece, în primul caz descărcarea ionilor Zn^{2+} este însoțită de descărcarea ionilor H_3O^+, iar în cel de-al doilea, ionii Cl^- se descarcă în paralel cu oxigenul. Pe lîngă ultimul proces paralel, clorul poate trece în soluție, în urma reacției:

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO. \tag{3.VI}$$

Pentru exprimarea cantitativă a randamentului de curent, $r_{\mathcal{F}}$, se folosește relația:

$$r_{\mathcal{F}} = \frac{i_k}{\sum_k i_k} \cdot 100 \quad [\%] \tag{3.7}$$

unde i_k este densitatea de curent corespunzătoare descărcării speciei k, iar Σi_k — suma de curent. În locul densităților de curent, se pot introduce cantități de electricitate, q_k:

$$r = \frac{q_k}{\sum_k q_k} \quad [\%]. \tag{3.8}$$

În sfîrșit, randamentul de curent poate fi exprimat și prin raportul dintre cantitatea de substanță transformată electrochimic, m_{el}, și cantitatea de substanță, m, obținută în cazul transformării complete a reacției:

$$r_{\mathcal{F}} = \frac{m_{el}}{m} \ (\%) \tag{3.9}$$

Aplicații practice ale electrolizei sînt electrosinteza, analiza culometrică și electroliza utilizată la dozarea analitică a unor elemente.

3.4 ECUAȚIA DE BAZĂ A REACȚIEI DE ELECTROD (TRANSFER MONOELECTRONIC)

S-a menționat că traversarea de către sarcinile electrice a interfeței metal electrolit stă la baza oricărei reacții electrochimice eterogene, indiferent că este vorba de consum de energie electrică (electroliză), de producere de energie electrică (pile galvanice) sau coroziune. Să încercăm să pătrundem în intimitatea fenomenelor, să elucidăm cauzele care le produc și să evaluăm viteza fluxului de sarcini prin interfață; să descifrăm rolul ce revine metalului pe de-o parte și soluției pe de altă parte. Pentru aceasta să considerăm o singură interfață metal-electrolit, realizată prin introducerea unui electrod metalic (de exemplu de argint) într-o soluție ce conține ionii metalului (de exemplu o soluție de $AgNO_3$).

În momentul scufundării în soluție, metalul este electric neutru sau neîncărcat, $q_M = 0$. Deoarece și interfața în ansamblul ei este electroneutră, rezultă că și excesul de sarcini de partea soluției trebuie să fie nul, astfel, că avem

$$|q_M| = |q_S| = 0. \tag{3.10}$$

Prin urmare, în momentul inițial ($t = 0$) în regiunea interfazică există o diferență de potențial nulă și un cîmp electric nul. Această imagine simplistă neglijează moleculele de apă fixate pe suprafața metalului, care, chiar și în condiția $q_M = 0$, din cauza structurii asimetrice, determină o orientare rezultantă capabilă să creeze un cîmp dipolar la suprafața electrodului. Totuși într-o primă aproximație se poate renunța la efectul moleculelor de apă, care în discuția noastră constituie mai degrabă un element de rafinament, fără repercusiuni esențiale asupra rezultatelor.

Să considerăm cea mai simplă reacție electrochimică posibilă și anume, etapa de transfer monoelectronic în care electrodul cedează un electron ionului A+, cu formarea unei noi substanțe, D:

$$A^+ + e^- \rightarrow D \tag{3.VII}$$

În acest mod se poate reduce de exemplu ionul Ag^+ la argint metalic, Fe^{3+} la Fe^{2+} etc. Pentru desfășurarea spontană a reacției (3.VII) trebuie să existe o diferență între potențialele electrochimice $(\bar{\mu}_{A^+})_S$ din soluție și $(\bar{\mu}_{A^+})_M$ din electrod ale aceleiași specii A^+, astfel ca $(\bar{\mu}_{A^+})_S > (\bar{\mu}_{A^+})_M$ sau

$$\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = (\mu_{A^+})_M - (\bar{\mu}_{A^+})_S < 0. \tag{3.11}$$

Deoarece la interfață cîmpul electric este nul, rezultă că în egalitatea:

$$\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = \Delta_{M,S}\mu_{A^+} + \mathcal{F}\Delta_{M,S}\Phi \tag{3.12}$$

ultimul termen se anulează și deci condiția desfășurării spontane a transferului electronic se poate scrie:

$$(\mu_{A^+})_M - (\mu_{A^+})_S < 0. \tag{3.13}$$

Evident condițiile $\Delta_{M,S}\bar{\mu}_{A^+} = 0$ și respectiv $\Delta_{M,S}\mu_{A^+} = 0$ definesc starea de echilibru.

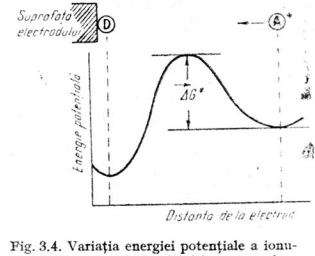


Fig. 3.4. Variația energiei potențiale a ionului A^+ în cursul reacției $A^+ + e^- \rightarrow A$.

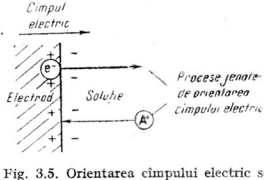


Fig. 3.5. Orientarea cîmpului electric se opune transferului de electron dinspre electrod spre soluție sau mișcării acceptorului de electroni spre electrod.

Urmărind mișcarea ionului A^+ din soluție către suprafața electrodului și evaluînd variația energiei sale potențiale cu distanța parcursă, se obține curba din figura 3.4; pentru a reacționa, ionul trebuie să escaladeze bariera de energie potențială $\Delta G^{\neq}$, numită entalpie liberă de activare. Frecvența cu care saltul se efectuează cu succes peste bariera energetică sau, așa-numita constantă de viteză k_0, este dată de expresia:

$$\vec{k}_0 = \frac{\varkappa T}{h} \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta G^0}^{\neq}}{RT}\right), \tag{3.14}$$

din cinetica chimică (teoria vitezelor absolute de reacție); $\varkappa$ — este constanta lui Boltzmann; T — temperatura absolută; h — constanta lui Planck; R — constanta generală a gazelor, iar $\Delta G^{0\neq}$ entalpia liberă de activare standard. Indicele zero arată că valoarea corespunde absenței cîmpului electric, iar săgețile în sens direct simbolizează reducerea catodică.

Multiplicînd frecvența de escaladare a barierei de potențial cu concentrația c_{A^+} a acceptorului de electroni A^+ din soluție, se obține viteza reacției de reducere, în condițiile unui cîmp electric nul:

$$\vec{v}_0 = \vec{k}_0 c_{A^+} = \frac{\varkappa T}{h} c_{A^+} \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta G^0}^{\neq}}{RT}\right). \tag{3.15}$$

Transferul electronului la acceptorul A^+ se soldează cu dezechilibrarea electroneutralității electrodului; metalul dobîndește o sarcină pozitivă excedentară. Un raționament similar se poate aplica soluției, unde dispariția ionului A^+ cauzează apariția unei sarcini nete negative, astfel că ambele laturi ale interfeței devin încărcate. Electrizarea interfeței și apariția saltului de potențial la interfață sînt consecințele imediate ale transferului celui dintîi electron. Starea inițială, de neîncărcare electrică, existentă la scufundarea metalului în soluție s-a modificat radical în urma reacției de transfer de sarcină. Metalul se încarcă treptat, dublul strat la interfață se formează și din caracter pur chimic, reacția dobîndește unul electrochimic.

Cîmpul electric format la interfață este o mărime vectorială, orientată normal pe aceasta. Dacă metalul este încărcat pozitiv și soluția negativ, cîmpul are o orientare care se opune transferului de electron de la electrod spre soluție sau la mișcarea către electrod și reducerea ionului acceptor din soluție de către electroni (fig. 3.5). Existența cîmpului

electric va altera forma curbei de energie potențială din figura 3.4, deoarece în bilanț trebuie să intre și travaliul electric efectuat de ion la traversarea stratului dublu. Pentru a lua în considerare efectul cîmpului electric, se va alege o cale de aproximare simplificată, electronul va fi ignorat și reducerea se va considera ca avînd loc prin mișcarea ionului din soluție de-a curmezișul stratului dublu pînă la suprafața electrodului metalic. Pe baza aceasta, travaliul electric de activare a ionului este dat de produsul dintre sarcina sa și diferența de potențial ce corespunde maximului de pe curba energiei potențiale (fig. 3.6). Fie $\Delta\Phi$ diferența de potențial totală de-a curmezișul stratului dublu. Din travaliul total $\mathcal{F}\Delta\Phi$ efectuat de 1 ion gram monovalent în reacția directă (ion din soluție spre electrod), numai o fracțiune β este importantă și anume cea corespunzătoare drumului parcurs pînă la maximul barierei de energie, situat aproximativ la jumătatea grosimii stratului dublu; factorul β, cuprins între 0 și 1 se numește factor de simetrie. Deci $\beta\mathcal{F}\Delta\Phi$ reprezintă cantitatea cu care se micșorează bariera de energie în transferul ionului către electrod și corespunzător, $(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi$ este cantitatea cu care este mărită în reacția inversă de la metal spre soluție. Luînd în considerare contribuția electrică și entalpia liberă de activare standard a reacției de reducere a ionului gram monovalent, se poate exprima entalpia liberă electrochimică de activare standard a ei.

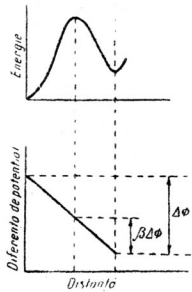


Fig. 3.6. Travaliul electric de activare al ionului este determinat de diferența de potențial sub care ionul trebuie să atingă maximul curbei energie potențială-distanță.

$$\vec{\Delta G}^{0\neq} = \vec{\Delta G}^{0\neq} + \beta\mathcal{F}\Delta\Phi. \tag{3.16}$$

Viteza de reducere $\vec{v}$ în prezența cîmpului electric se poate scrie într-una din formele:

$$\vec{v} = \frac{\varkappa T}{h} c_{A^+} exp(-\vec{\Delta G}^{0\neq}/RT) \tag{3.17}$$

$$= \frac{\varkappa T}{h} c_{A^+} exp(-\vec{\Delta G}^{0\neq}/RT) exp(-\beta\mathcal{F}\Phi/RT) \tag{3.18}$$

$$v = \vec{v}_0 exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT) \tag{3.19}$$

$$= \vec{k}_0 c_{A^+} exp(-\beta F\Delta\Phi/RT). \tag{3.20}$$

și reprezintă numărul de moli de ioni pozitivi care se reduc într-o secundă pe unitatea de suprafață a interfeței. Prin multiplicarea ei cu sarcina $\mathcal{F}$ transportată de 1 ion gram, se obține densitatea de curent de reducere $\vec{i}$:

$$\vec{i} = \mathcal{F}\vec{v}$$

$$= \mathcal{F}\vec{k}_0 c_{A^+} exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT). \tag{3.21}$$

Aceasta se poate arăta pe baza analizei dimensionale a mărimilor $\mathcal{F}$ și $\vec{v}$:

$$[F\vec{v}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = \text{C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$= \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Relația (3.21) stabilită de Volmer și Erdey — Gruz, exprimă legătura exponențială dintre cîmpul electric și viteza transferului electronic de-a curmezișul interfeței.

Dacă metalul nu este conectat la vreo sursă de curent exterioară, cu fiecare proces de reducere a ionilor A^+, diferența de potențial și implicit valoarea cîmpului electric de la interfață se micșorează treptat, în timp ce travaliul electric de activare a ionului crește, iar factorul electric $\exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi/RT)$ și, în consecință viteza reacției de reducere, se micșorează. Cu cît e mai mare numărul electronilor transferați, cu atît mai mic este efectul atractiv al cîmpului electric și mai redusă viteza reacției; tendința spontană de evoluție a sistemului este către starea de echilibru, pentru care viteza netă de reducere este nulă.

În virtutea principiului reversibilității microscopice, procesului de reducere $A^+ + e^- \rightarrow D$ i se opune procesul invers de oxidare $D \rightarrow A^+ + e^-$, care devine din ce în ce mai intens, pe măsură ce cîmpul de la interfață se opune mai energic procesului de reducere (v. fig. 3.5); opunîndu-se reducerii, cîmpul astfel orientat favorizează reacția opusă de oxidare. Apoi, dacă ionul pozitiv este activat de către o diferență de potențial $\beta\Delta\Phi$ în reacția directă de reducere, el va fi activat de fracțiunea $(1-\beta)\Delta\Phi$ în reacția inversă de oxidare. Prin urmare travaliul electric de activare a reacției de oxidare va fi $\mathcal{F}(1-\beta)\Delta\Phi$ și va fi pozitiv, deoarece cîmpul electric favorizează transferul ionului. Viteza de oxidare devine:

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}_{\Phi} c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT], \tag{3.22}$$

și corespunzător, densitatea de curent de oxidare este:

$$\overleftarrow{i} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{\Phi} c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi/RT. \tag{3.23}$$

La o anumită valoare determinată a diferenței de potențial $\Delta\Phi$, vitezele celor două reacții se egalează, ceea ce corespunde condiției:

$$\vec{i} = \overleftarrow{i}; \tag{3.24}$$

deși la scară microscopică procesele antagoniste se desfășoară pe mai departe cu viteze constante, cîmpul electric de-a curmezișul interfeței devine constant. Interfața a atins regimul de echilibru, căruia îi corespunde diferența de potențial de echilibru $\Delta\Phi_e$, caracteristică reacției $A^+ + e^- \rightleftharpoons D$.

Egalarea vitezelor de reacție în cele două sensuri poate servi la definirea cinetică a potențialului de echilibru $\Delta\Phi_e$. Explicitînd valorile $\vec{i}$ și $\overleftarrow{i}$, în condiții de echilibru, avem:

$$\mathcal{F}\vec{k}_{\Phi} c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT) = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{\Phi} c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]. \tag{3.25}$$

Cele două membre conțin viteza comună a schimbului de electron între metal și soluție, simbolizată cu i_θ și numită densitate de curent de schimb. Deci:

$$\mathcal{F}\vec{k}_{\Phi} c_{A^+} \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT) = i_\theta = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{\Phi} c_D \exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\Phi_e/RT]. \tag{3.26}$$

Întrucît reflectă proprietăți cinetice specifice unei interfețe și reacții date, densitatea de curent de schimb depinde de reacția electrochimică și poate varia pentru aceeași reacție, de la un material de electrod la altul cu cîteva ordine de mărime. Deoarece valoarea netă a curentului este nulă, i_θ nu se poate măsura direct. În tabelul 3.2 sînt date densitățile de curent de schimb pentru cîteva reacții de electrod, în condiții de temperatură standard.

Densități de curent de schimb ale unor reacții de electrod, la 25°C

Metalul	Soluția	Sistemul	lg i_0(A/cm²)
Hg	HCl	Cr^{3+}/Cr^{2+}	— 6,0
Pt	H_2SO_4	Ce^{4+}/Ce^{3+}	— 4,4
Pt	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,6
Rh	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,8
Ir	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,8
Pd	H_2SO_4	Fe^{3+}/Fe^{2+}	— 2,2
Au	H_2SO_4	H^+/H_2	— 5,4
Pt	H_2SO_4	H^+/H_2	— 3,1
Hg	H_2SO_4	H^+/H_2	—12,3
Ni	H_2SO_4	H^+/H_2	— 5,2
W	H_2SO_4	H^+/H_2	— 5,9
Pb	H_2SO_4	H^+/H_2	—12,0

3.4.1. INTERFAȚA ÎN CONDIȚII DE NEECHILIBRU

Deplasînd potențialul de la valoarea de echilibru, compensarea mutuală a densității de curent de reducere și respectiv de oxidare încetează și prin interfață se scurge un curent net, a cărui valoare este dată de diferența dintre $\overleftarrow{i}$ și $\overrightarrow{i}$:

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i}. \tag{3.27}$$

Aici trebuie să introducem o convenție referitoare la semnul densității de curent nete și anume: i se consideră pozitivă atunci cînd $\overleftarrow{i} > \overrightarrow{i}$. Aceasta înseamnă că dacă există un flux net de electroni dinspre soluție spre electrod (oxidare), densitatea de curent netă va fi pozitivă. Pe baza acestei convenții, dacă în egalitatea:

$$i = \overleftarrow{i} - \overrightarrow{i} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{0^c D} exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\phi/RT)] - F\overrightarrow{k}_{0^c A^+} exp(-\beta\Delta\mathcal{F}\phi/RT) \tag{3.28}$$

potențialul $\Delta\phi$ se înlocuiește prin suma:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta, \tag{3.29}$$

unde η măsoară abaterea lui ϕ de la valoarea de echilibru, densitatea de curent netă i devine:

$$i = \{\mathcal{F}\overleftarrow{k}_{0^c D} exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\phi_e/RT]\{ exp\ [(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - [\mathcal{F}\overrightarrow{k}_{0^c A^+} exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi_e/RT]exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT). \tag{3.30}$$

Deoarece cei dintîi factori ai termenilor din membrul drept sînt egali cu i_0, se mai poate scrie că:

$$i = i_0\{exp[(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT] - exp(-\beta\mathcal{F}\eta/RT)\}. \tag{3.31}$$

Ecuația (3.31) exprimă dependența densității de curent nete de excesul de potențial η raportat la potențialul de echilibru. Mărimea η se numește supratensiune sau supravoltaj, iar relația (3.31) mai este cunoscută și

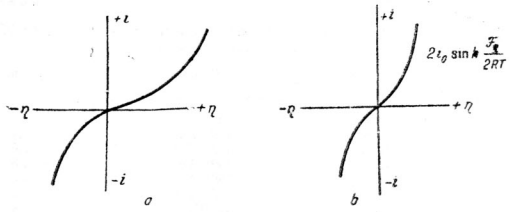


Fig. 3.7. Curbe de polarizare:
a — Dependența densității de curent de supratensiune; *b* — Reprezentarea funcției sin *h*.

sub numele de ecuația B u t l e r — V o l m e r. Datorită funcției exponențiale, mici modificări de supratensiune determină variații sensibile de densitate de curent.

Figura 3.7 cuprinde reprezentarea grafică a ecuației B u t l e r — V o l m e r, într-un sistem de coordonate η-i. Curba astfel obținută (*a*), numită curbă de polarizare, se aseamănă mult ca una sin h $x(b)$. Se poate arăta că asemănarea nu este lipsită de temei. Pentru aceasta să presupunem că $\beta = 1/2$ și să înlocuim această valoare în ecuația (3.31). Se obține:

$$i = i_0[\exp(\mathcal{F}\eta/2RT) - exp(-\mathcal{F}\eta/2RT)]. \tag{3.32}$$

Dar deoarece

$$\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sin hx \tag{3.33}$$

rezultă că:

$$i = 2i_0 \sin h \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT}. \tag{3.34}$$

Dacă factorul de simetrie $\beta = 1/2$, bariera este simetrică și curba i-η va fi și ea simetrică (fig. 3.7, *b*); valori absolute egale ale supratensiunii de ambele părți ale lui zero vor produce curenți egali și reciproc: densități de curent egale de oxidare și reducere vor cauza supratensiuni egale. Dacă însă factorul de simetrie diferă de 1/2, curba i-η nu mai este simetrică (fig. 5.44 a, unde $\beta = 0{,}6$).

Ecuația sin h (3.34) are două cazuri limită interesante: cel al valorilor mari de supratensiune și cel al valorilor η mici.

La valori η mari, în ecuația (3.32)

$$exp(\mathcal{F}\eta/2RT) \gg exp(-\mathcal{F}\eta/2RT) \tag{3.35}$$

și cum $exp\ (-F\eta/RT)$ tinde spre zero, rezultă că

$$2 \sin h \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT} \simeq exp\ (\mathcal{F}\eta/2RT), \tag{3.36}$$

ceea ce conduce la următoarea formă a ecuației B u t l e r — V o l m e r:

$$i \simeq i_0\, exp(\mathcal{F}\eta/2RT). \tag{3.37}$$

La valori η mici $\mathcal{F}\eta/2RT \gg 1$ se poate face aproximaţia:

$$\sin h \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT} \simeq \frac{\mathcal{F}\eta}{2RT}, \tag{3.38}$$

astfel că ecuaţia Butler — Volmer devine:

$$i = i_0 \frac{\mathcal{F}\eta}{RT}. \tag{3.39}$$

Ce valori numerice corespund celor două limite? Să considerăm mai întîi aproximaţia

$$exp\ \mathcal{F}(\eta/2RT) \gg exp(-\mathcal{F}\eta/2RT) \tag{v.3.35}$$

şi să presupunem că membrul drept este mai mic decît 1% din valoarea membrului stîng. În acest caz,

$$\frac{\mathcal{F}\eta}{RT} > 2 \ln 10, \tag{3.40}$$

sau

$$\eta > 0{,}116\ \text{V}, \tag{3.41}$$

deoarece $2{,}303\ RT/\mathcal{F} = 0{,}059$V, la $T = 298$K. Deci, atunci cînd potenţialul interfacial $\Delta\phi$ depăşeşte cu cel puţin 0,12V potenţialul de echilibru $\Delta\phi_e$, în procesele de transfer monoelectronic se poate face uz de aproximaţia exponenţială dintre i şi η, cu o valabilitate de 99%.

Referitor la limita inferioară a lui η, să considerăm cazul cînd

$$\frac{\mathcal{F}\eta}{RT} < \frac{1}{5} \tag{3.42}$$

şi, dacă $T = 298$ K, $\eta < 0{,}01$ V. Prin urmare aproximaţia liniară pentru dependenţa η-i este justificată la supratensiuni egale sau mai mici de 0,01V.

Să revenim la forma generală a ecuaţiei Butler—Volmer, în presupunerea $\vec{i} \gg \vec{i}(\eta > 0{,}12\text{V})$. Neglijînd termenul care exprimă viteza de reducere, se ajunge la relaţia:

$$i \simeq i_0\, exp\ [(1-\beta)\mathcal{F}\eta/RT]. \tag{3.43}$$

Pentru avantaje de reprezentare grafică este utilă transformarea ei într-o formă logaritmică. În acest caz se obţine:

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\beta)\mathcal{F}} \ln i, \tag{3.44}$$

sau încă:

$$\eta = -\frac{0{,}059}{1-\beta} \lg i_0 + \frac{0{,}059}{1-\beta} \lg i. \tag{3.45}$$

Dacă $T = 298$ K. Noua formă de exprimare a legăturii dintre η şi i sau între $\Delta\phi$ şi i ($\Delta\phi_e$ este constant) constituie o liniarizare deseori utilizată în cinetica electrochimică. Reprezentările η-lg i (fig. 3.8), se mai numesc şi reprezentări Tafel, în memoria celui care a descoperit cel dintîi, pe baze empirice, relaţia liniară dintre supratensiune şi logaritmul densităţii de curent. Ele permit determinarea grafică a densităţii de curent de schimb i_0 şi a coeficientului de transfer β, în cazul particular al reacţiilor de transfer monoelectronic desfăşurate într-o singură etapă.

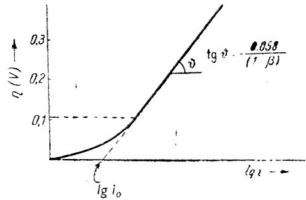


Fig. 3.8. Reprezentare T a f e l.

S-a menționat că diferența de potențial absolută $\Delta\phi$ de-a curmezișul stratului dublu nu este măsurabilă. Se pune atunci întrebarea dacă și η este sau nu măsurabil experimental, deoarece el este egal cu diferența $\Delta\phi - \Delta\phi_e$. În principiu problema se aseamănă cu aceea ridicată de măsurarea potențialului unui electrod, care se poate rezolva recurgînd la încă un electrod sau interfață, de referință; în acest caz se pot măsura doi parametri: modificarea de potențial a electrodului studiat și valoarea relativă a potențialului de electrod față de electrodul de referință. Un asemenea sistem de doi electrozi este adecvat pentru măsurători de potențiale de echilibru relative, dar pentru determinarea experimentală a supratensiunii, sistemul cu doi electrozi nu este suficient și trebuie introdus un al treilea electrod, numit electrod auxiliar sau contraelectrod. Electrodul de studiat este conectat în două circuite diferite: unul de polarizare, în care se asociază cu electrodul auxiliar și unul de măsurare a diferenței de potențial, cînd se asociază cu electrodul de referință; cu ajutorul celui dintîi circuit se modifică după dorință potențialul electrodului studiat, iar cu al doilea se obțin valorile particulare ale potențialului, raportate mereu la electrodul de referință sau standard. Cînd prin circuitul de polarizare nu se scurge nici un curent și deci interfața electrodului de studiat se găsește la echilibru, *FEM* a circuitului de măsurare se exprimă cu egalitatea:

$$E_e = \Delta\phi_e + \Delta\phi_{contact} + \Delta\phi_{ref}, \tag{3.46}$$

unde $\Delta\phi_{contact}$ și $\Delta\phi_{ref}$ reprezintă potențialele de la contactul metal-metal și cel de la interfața electrodului de referință. Dacă prin circuitul de polarizare se trece un curent de intensitate I potențialul electrodului de studiat se modifică de la $\Delta\phi_e$ la $\Delta\phi$, iar prin electrolit apare o cădere de potențial cauzată de rezistența sa interioară R. Deoarece $\Delta\Phi_{contact}$ și $\Delta\Phi_{ref}$ se pot considera constante, avînd în vedere faptul că prin circuitul de măsură nu se scurge nici un curent, noua forță electromotoare măsurată va fi:

$$E = \Delta\phi + \Delta\phi_{contact} + \Delta\phi_{ref} - IR. \tag{3.47}$$

Comparînd cele două egalități rezultă că

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e = (E - E_e) - IR. \tag{3.48}$$

Contribuția produsului IR poate fi eliminată practic prin minimizarea rezistenței R (soluție de electrolit cu mare conductibilitate electrică) și folosind un contact cît mai apropiat între electrodul de referință și cel studiat, cu ajutorul capilarei L u g g i n (fig. 3.9).

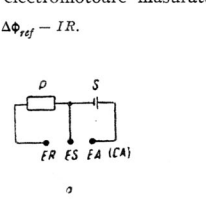


Fig. 3.9. Celula cu trei electrozi: *a* — Sistem de 3 electrozi utilizat pentru măsurarea supratensiunii; *b* — capilară L u g g i n; *P* — potențiometru sau voltmetru; *S* — sursă de curent continuu; *ER, ES, EA* — electrozi de referință, de studiat și auxiliar; (CA — contraelectrod); *L* — capilară L u g g i n.

La stabilirea ecuației (5.203) s-au făcut unele aproximări, asupra cărora este momentul să revenim. Ele privesc diferența de potențial din zona interfacială, concentrația speciei reactante și factorul de simetrie.

În legătură cu diferența de potențial ce trebuie să figureze în ecuația lui Butler — Volmer, trebuie mai întîi localizate particulele reactante supuse transferului de sarcină. Pentru aceasta se poate presupune că de exemplu în reacția de reducere $A^+ + e^- \rightarrow D$, ionii A^+ se găsesc în planul Helmholtz exterior (*PHE*) definit de locul geometric al centrelor ionilor A+ hidratați, aflați, în contact cu suprafața hidratată a electrodului. În absența adsorbției de contact, căderea de potențial dintre metal și *PHE*, simbolizată cu ϕ_1, este liniară (fig. 3.10). Această cădere de potențial trebuie să figureze în expresia densității de curent de schimb i_0, deoarece în transferul de electron vor fi implicați predominant ionii cei mai apropiați de electrod. Prin urmare în ecuația (3.26) în locul căderii de potențial $\Delta\phi_s = (\Delta_{M,S}\phi_s)$ va figura $\phi_1(=\Delta_{M,PHE}\phi_s)$. Evident ϕ_1 nu reprezintă căderea de potențial intern totală dintre metal și volumul soluției, deoarece trebuie să i se mai adauge căderea de potențial din zona difuză Gouy — Chapman, simbolizată prin $\zeta(=\Delta_{PHE,S}\phi_s)$ numit potențial electrocinetic.

Din cauza căderii de potențial $\Delta_{PHE,S}\phi_s(=\zeta)$, concentrația speciei reactante A^+ la interfață, nu va fi egală cu aceea din volumul soluției $c^v_{A^+}$. Acceptînd o distribuție de echilibru de tip Boltzmann, cele două concentrații se pot corela prin ecuația:

$$c^s_{A^+} = c^v_{A^+} exp(-W_{el}/RT), \tag{3.49}$$

unde $c^s_{A^+}$ reprezintă concentrația speciei A^+ la suprafața electrodului (*PHE*) iar W_{el} travaliul electric cheltuit cu aducerea unui mol de ioni A^+ din volumul soluției la interfață sub diferența de potențial $\zeta(=\Delta_{PHE,S}\phi_s)$. În cazul general al unui ion de sarcină z^+, travaliul electric valorează:

$$W_{el} = z\mathcal{F}\Delta_{PHE,S}\Phi_e = zF\zeta. \tag{3.50}$$

Ținînd seamă de cele arătate în legătură cu potențialul și concentrația speciei reactive A^{z+} oarecare, expresia densității de curent de schimb devine:

$$i_0 = k_0\vec{\mathcal{F}}c^v_{A^{z+}} exp(-z\mathcal{F}\Delta_{PHE,S}\phi_e/RT)exp(-$$
$$-\beta\mathcal{F}\Delta_{M,PHE}\Phi_e RT), \tag{3.51}$$

dar întrucît

$$\Delta_{M,PHE}\Phi_e = \Delta\Phi_e - \Delta_{PHE,S}\Phi_e \tag{3.52}$$

mai rezultă că:

$$(i_0)_{real} = (i_0)_{ideal} exp[(-\mathcal{F}\Delta_{PHE,S}\Phi_e/RT)(z-\beta)], \tag{3.53}$$

dacă se consideră că egalitatea (3.26) exprimă valoarea $(i_0)_{ideal}$. Pe lîngă valoarea net diferită a lui $(i_0)_{real}$ față de

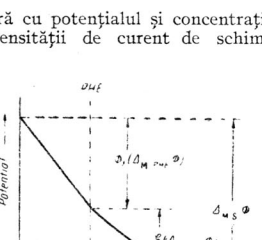


Fig. 3.10. Diferența de potențial de-a curmezișul interfeței metal-soluție.

Valori ale lui β pentru cîteva reacții

Metalul	Reacția	Valoarea lui β
Pt	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,58
Pt	$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	0,75
Hg	$Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$	0,42
Hg	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,50
Ni	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,58
Ag	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,55

cea obișnuită pe baza aproximărilor simplificatoare de la secțiunea 5.4.4., se constată că densitatea de curent de schimb reală devine dependentă de concentrație și prin dependența de concentrație a potențialului $\Delta_{PHE,S}\varphi$.

Trebuie să se menționeze aici că meritul de a fi atras atenția cel dintîi asupra efectului pe care-l are structura stratului dublu asupra cineticii de electrod, revine marelui electrochimist contemporan F r u m k i n.

Să reluăm acum factorul de simetrie β și să încercăm adîncirea înțelegerii lui. Supratensiunea și factorul de simetrie constituie parametri de interes particular în ecuația B u t l e r — V o l m e r. Dar, pe cînd η este o mărime ce poate fi modificată în mod deliberat de experimentator, β constituie o caracteristică intrinsecă a unei reacții de transfer date, la o interfață determinată; el determină fracțiunea de energie electrică, rezultată prin deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru, care afectează viteza reacției electrochimice. Din datele tabelului 3.3 rezultă că valorile experimentale ale factorului de simetrie sînt în general apropiate de 0,5.

Ca bază de discuție să alegem reacția de reducere a ionului hidroniu ($H^+ - H_2O$):

$$M(e^-) + H^+ - H_2O \rightarrow MH + H_2O \qquad (3.VIII)$$

unde $M(e^-)$ reprezintă electronul din rețeaua metalică. Se observă că reacția de reducere necesită ruperea legăturii dintre H^+ și H_2O și crearea legăturii adsorbtive dintre M și H. Să neglijăm în primă instanță crearea legăturii M—H și să ne ocupăm de întinderea și apoi ruperea legăturii $H^+ — H_2O$, reprezentînd energia potențială în funcție de distanța legăturii, cu ajutorul ecuației lui M o r s e, scrisă pentru disocierea unei molecule biatomice (fig. 3.11) cu care asimilăm sistemul $H^+ - H_2O$:

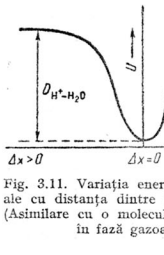


Fig. 3.11. Variația energiei potențiale cu distanța dintre H^+ și H_2O. (Asimilare cu o moleculă biatomică în fază gazoasă).

$$U = D(1 - e^{-a\Delta x})^2 \qquad (3.54)$$

unde U este energia potențială; D — energia de disociere; $\Delta x = x - x_e$ distanța care separă fragmentele sistemului față de poziția de echilibru x_e, iar a o constantă. Evident, atunci cînd legătura s-a rupt, $\Delta x \rightarrow \infty$, $exp(-a\Delta x) \rightarrow 0$ și $U = D$.

Să continuăm discuția, luînd acum în considerare formarea legăturii M—H și ignorînd disocierea sistemului $H^+ — H_2O$. În acest caz curba M o r s e se trasează

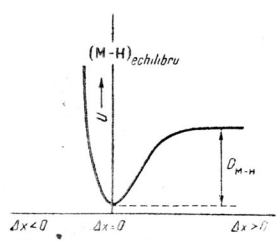


Fig. 3.12. Variația energiei potențiale la formarea legăturii M—H.

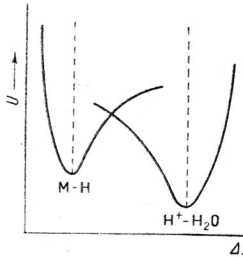


Fig. 3.13. Compunerea curbelor Morse pentru sistemele M—H și $H^+ \rightarrow H_3O$.

pentru apropierea atomului H de centrul de adsorbție M al metalului (fig. 3.12).

Compunerea celor două curbe Morse (fig. 3.13) ar reprezenta procesul simultan de rupere a legăturii $H^+—H_2O$ și de formare a legăturii M—H; o deosebită atenție se cere la situarea nivelelor minime ale celor două curbe Morse. Ca reper se alege suprafața metalului, știind că distanța minimă la aceasta a ionului hidroniu corespunde *PHE* și deoarece se cunosc distanțele internucleare din hidrurile metalice. Se observă că zona mijlocie a curbelor Morse reproduce profilul barierei de energie pe care trebuie s-o escaladeze sistemul care reacționează. Dar bariera astfel obținută constituie o aproximare destul de grosieră a realității, deoarece ea nu are în vedere nici influența metalului asupra energiei potențiale în cursul întinderii legăturii $H^+—H_2O$ și nici efectul moleculelor de apă asupra energiei, la formarea sistemului M—H. Compunerea curbelor Morse presupuen că energia sistemului de 3 corpuri, M, H^+ și H_2O cu interacțiuni caracteristice, se poate obține din două curbe care reprezintă interacțiuni dintre două corpuri. Luarea în considerare a efectelor datorate celui de al 3-lea corp (atom) asupra energiei sistemului, conduce la o coborîre a energiei în toate configurațiile în special în zona intersecției curbelor Morse și la o rotunjire a vîrfului barierei de energie.

Curbele Morse menționate pentru ilustrarea calculului energiei de interacțiune dintre reactanți și produși de reacție, pot servi și ca bază pentru un nou gen de interpretare a factorului de simetrie. Spre deosebire de definiția anterioară, conform căreia β este măsurat de cîtul dintre parcursul de-a lungul coordonatei de reacție pînă la starea activată și parcursul de-a lungul coordonatei de reacție de la starea inițială pînă la cea finală a reacției, noua definiție se bazează pe înclinările relative ale curbelor Morse care reprezintă energiile particulelor. În acest scop se folosesc liniarizări ale curbelor Morse (liniile întrerupte din figura 3.14).

Să revenim la reacția de reducere a ionului hidroniu și să analizăm efectul pe care-l are asupra ei aplicarea diferenței de potențial $\Delta\Phi$ de-a curmezișul interfeței. Potențialul nu va influența produșii de reacție și deci nici curba Morse corespunzătoare întinderii legăturii M—H, deoarece

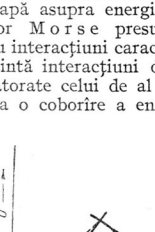


Fig. 3.14. Liniarizarea curbelor Morse duce la o formă simplificată a lor, utilizabilă în aproximări destul de apropiate de realitate.

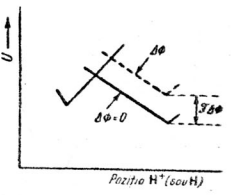


Fig. 3.15. Deplasarea curbei Morse liniarizate în prezența diferenței de potențial $\Delta\phi$.

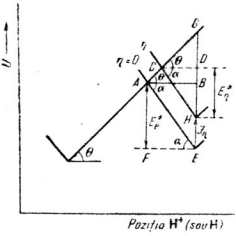


Fig. 3.16. Modificarea energiei de activare în urma deplasării verticale a curbei Morse liniarizate.

sistemul $M-H + H_2O$ este neîncărcat electric. Nu la fel se întîmplă cu reactanții, unde atît energia legăturii $H^+ - H_2O$ cît și energia electronului din rețeaua metalică sînt modificate la aplicarea potențialului $\Delta\phi$, mai puternic în cazul electronului decît pentru sistemul H^+-H_2O.

Variația totală de energie, exprimată pentru molul de sistem $M(e) + H^+ - H_2O$ este egală cu produsul $\mathcal{F}\Delta\phi$ și se poate observa grafic prin deplasarea pe verticală a curbei Morse liniarizate (fig. 3.15). Raționamentul se poate aplica oricărei variații de potențial, nu numai celei de la valoarea ipotetică nulă ($\Delta\phi = 0$) la valoarea oarecare $\Delta\phi$. Astfel, dacă potențialul se modifică de la valoarea $\Delta\phi_e$ la valoarea $\Delta\phi$, deplasarea curbei Morse din poziția inițială (corespunzătoare la $\Delta\phi_e$) valorează $\mathcal{F}(\Delta\phi - \Delta\phi_e) = \mathcal{F}\eta$.

Ca o consecință a deplasării verticale a curbei Morse liniarizate, energia de activare pînă la complexul critic, care constituie factorul principal pentru fixarea vitezei de reacție, va fi schimbată de la valoarea $E_e^{\neq}$ la valoarea $E_\eta^{\neq}$. Diferența $\Delta E^{\neq}$ dintre cele două energii rezultă din energia electrică $\mathcal{F}\eta$ investită în reacție. Relația dintre cele două mărimi se poate stabili pe cale geometrică, utilizînd reprezentarea grafică din figura 3.16.

Din triunghiurile egale EFA și ABE se obține:

$$AB = EF = \frac{E_e^{\neq}}{\operatorname{tg}\alpha}, \tag{3.55}$$

iar din triunghiul ABG avem:

$$AB = \frac{EG - E_e^{\neq}}{\operatorname{tg}\theta}. \tag{3.56}$$

Comparînd cele două expresii ale lui AB, obținem:

$$E_e^{\neq} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\theta}\left(EG - E_e^{\neq}\right). \tag{3.57}$$

Din triunghiul CDH rezultă:

$$CD = \frac{E_\eta^{\neq}}{\operatorname{tg}\alpha}, \tag{3.58}$$

iar din triunghiul CDG avem

$$CD = \frac{GH - E_\eta^{\neq}}{\operatorname{tg}\theta}, \tag{3.59}$$

de unde:

$$E_\eta^{\neq} = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\theta}\left(GH - E_\eta^{\neq}\right). \tag{3.60}$$

Exprimînd diferența $E_c^{\neq} - E_\eta^{\neq}$ dintre energiile de activare cu ajutorul ecuațiilor 3.57 și 3.60 se obține:

$$\Delta E^{\neq} = E_c^{\neq} - E_\eta^{\neq} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \theta} [(EG - E_c^{\neq}) - (GH - E_\eta^{\neq})], \tag{3.60}$$

$$\Delta E^{\neq} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \theta} [(EG - GH) - (E_c^{\neq} - E_\eta^{\neq})],$$

$$\Delta E^{\neq} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \theta} (\mathcal{F}\eta - \Delta E^{\neq}),$$

sau

$$\Delta E^{\neq} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \theta} \mathcal{F}\eta \tag{3.61 a}$$

Deci, variația energiei de activare constituie o fracțiune din travaliul $\mathcal{F}\eta$, deoarece raportul $\operatorname{tg} \alpha/(\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \theta)$ este o mărime subunitară. Această fracțiune are caracteristicile factorului de simetrie, cu care se va identifica:

$$\beta = \frac{\Delta E^{\neq}}{\mathcal{F}\eta} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha + \operatorname{tg} \theta}. \tag{3.62}$$

Evident, relația dintre $\Delta E^{\neq}$ și travaliul electric $\mathcal{F}\eta$ investit în interfață, $\Delta E^{\neq} = \beta \mathcal{F}\eta$, nu aduce nimic nou față de cele întîlnite mai sus. Teoria din prezenta secțiune contribuie doar la lărgirea cunoștințelor asupra noțiunii de factor de simetrie. Deoarece β este exprimat cu ajutorul coeficienților unghiulari α și θ corespunzători curbelor Morse liniarizate ale reactanților și respectiv produșilor de reacție, se stabilește o legătură între ele și mărimi moleculare specifice reacției de electrod.

Factorul de simetrie este fără îndoială un parametru care deține un rol central în cinetica de electrod și în același timp o mărime fundamentală în teoria transferului de sarcină la interfață, deoarece exprimă legătura dintre cinetica electrochimică și fizica stării solide.

Atunci cînd energia de activare la echilibru $E_c^{\neq}$ este mare, ceea ce corespunde unor reacții de electrod avînd valori mici ale densității de curent de schimb i_0, pantele curbelor Morse liniarizate și deci β nu se modifică simțitor cu supratensiunea. Variații ale lui β survin în reacțiile care au energii de activare $E_c^{\neq}$ mici și densități de curent de schimb, i_0, mari; la limita valorilor foarte mari de supratensiune, $\beta \to 0$.

3.4.3. DESPRE TRANSFERUL ELECTRONULUI PRIN INTERFAȚĂ

S-a menționat că transportul ionilor spre interfața electrod/electrolit este o condiție necesară pentru desfășurarea procesului de transfer de sarcină. Această mișcare dirijată a ionilor este necesară dar nu și suficientă, deoarece se cere și transferul electronului de-a curmezișul interfeței. Despre condițiile în care electronul poate părăsi suprafața metalului și bariera energetică ce stă în calea acestei mișcări vu fi vorba în secțiunea prezentă. Elucidarea faptelor ne va obliga la o scurtă incursiune în descierea proprietăților electronilor.

De cîțiva ani încoace, mai exact de prin 1966 a devenit o sarcină ușoară demonstrarea faptului că în transferul de sarcină electronii nu pot escalada barierea energetică dintre metal și mediul ambiant, așa cum se întîmplă în emisiunea termoionică; curenții observați pe electrozi la temperatura ordinară sînt mult prea mici. Electronii sar peste bariera energetică de la interfață cu viteze apreciabile, determinînd curenți intenși, numai la temperaturi ridicate. Se pune deci întrebarea cum pot străbate electronii bariera

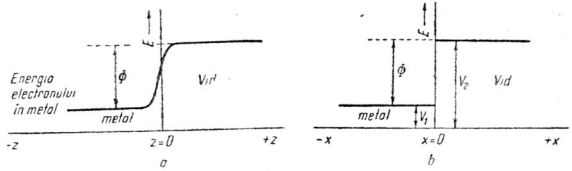


Fig. 3.17. Saltul de potențial la traversarea suprafeței metalului (*a*) se poate reprezenta cu destulă precizie printr-o treaptă de potențial (*b*). Φ reprezintă travaliul de extracție al electronului.

de potențial peste care sînt incapabili să sară? Un răspuns la această problemă se primește dacă se analizează întrefața metal/vid.

Să considerăm că în interiorul fazei metalice ($x < 0$) energia potențială a electronului este V_1 și că în vid ($x > 0$) ea valorează $V_2 > V_1$, (fig. 3.17) Energia totală E_1 a electronului în metal este:

$$E_1 = \frac{p_1^2}{2m} + V_1, \tag{3.63}$$

iar în vid:

$$E_2 = \frac{p_2^2}{2m} + V_2, \tag{3.63 a}$$

unde p reprezintă cantitatea de mișcare a electronului, iar m masa lui.

Atîta timp cît nu există absorbție sau emisie de radiație, energia totală a electronului trebuie să fie aceeași de ambele părți ale barierei de potențial. Deci,

$$E_1 = E_2, \tag{3.64}$$

sau

$$\frac{p_2^2}{2m} = \frac{p_1^2}{2m} - (V_2 - V_1). \tag{3.65}$$

Dacă se presupune că energia cinetică $\frac{p_1^2}{2m}$ a electronului în metal este inferioară barierei de energie $V_2 - V_1$, legile clasice prevăd imposibilitatea escaladării de către electron a barierei de potențial. Dacă escaladarea ar fi posibilă, ar urma că $p_2^2/2m < 0$; cum p_2^2 nu poate fi negativ ar urma că masa m a electronului este negativă, ceea ce constituie un rezultat imposibil din punct de vedere clasic.

Pe baza legilor mecanicii cuantice, situația electronului trebuie analizată sub aspectul amplitudinii de probabilitate. Probabilitatea localizării electronului în vid este egală cu patratul valorii absolute a amplitudinii ψ_2 în vid. La rîndul său amplitudinea ψ_2 variază astfel:

$$\psi_2 \sim exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\left[\left(\frac{p_2^2}{2m} + V_2\right)t - p_2 x\right]\right\} \tag{3.66}$$

și, pentru a evalua exponențiala, trebuie cunoscut p_2^2. Dar s-a arătat că, aplicînd legea conservării energiei, $p_2^2/2m$ este negativ dacă $p_1^2 2m < V_2 < -V_1$. Or, cum numitorul $2m$ este pozitiv, rezultă că p_2^2, momentul electronului în vid, este negativ. Să reamintim că valoarea negativă a pătratului unei mărimi înseamnă că mărimea este imaginară și deci egală cu produsul dintre o mărime reală și $i(=\sqrt{-1})$. Folosind simbolul p_2' pentru partea reală a momentului electronului, se poate scrie:

$$p_2 = ip_2'. \tag{3.67}$$

Înlocuind în (3.66) și restrîngînd relația numai la variația spațială a lui ψ_2, adică la funcția care exprimă dependența lui ψ_2 de distanța x de la interfața metal-vid, rezultă:

$$\psi_2 \sim exp(-p_2' x/h). \tag{3.68}$$

Toate mărimile exponențialei astfel obținute sînt reale și deci dependența spațială a lui ψ_2 a devenit și ea reală. Aceasta denotă că probabilitatea localizării electronului în vid este finită și prin urmare că reacția de transfer de sarcină devine posibilă și prin barierea de energie potențială; chiar dacă electronul, considerat ca particulă elementară clasică, nu posedă energia suficientă pentru a sălta peste bariera de potențial, grație proprietăților sale ondulatorii, este capabil să traverseze bariera printr-un tunel imaginar. Probabilitatea de traversare prin efect tunel P_t, este deci:

$$P_t = |\psi^2| = exp(-2p_2' x/h) \tag{3.69}$$

și, scade exponențial cu distanța x de la electrod (fig. 3.18):

Efectul tunel este de importanță fundamentală nu numai în emisia la rece a electronilor la interfața metal/vid. El are o semnificație deosebită și în reacțiile de transfer electronic la interfața metal/soluție, în dioda tunel Esaki ș.a.

Traversarea barierei energetice prin efect tunel nu se poate efectua decît în cazul cînd energia electronului la intrarea în tunel este egală sau superioară energiei sale la ieșirea din tunel.

Energia E_M la intrarea în tunel este egală cu travaliul de extracție Φ,

$$E_M = \Phi, \tag{3.70}$$

măsurat de lucrul mecanic cheltuit cu aducerea electronului de la infinit, în vid, pe nivelul Fermi al metalului. Spre deosebire de E_M, evaluarea energiei totale a electronului de partea soluției, E_S nu este așa de simplă. Ea se definește prin travaliul cheltuit cu aducerea electronului de la infinit pe nivelul energetic al ionului hidratat care se reduce (de exemplu protonul hidratat) și se compune aditiv din entalpia de adsorbție ΔH_{ads} a ionului redus (de exemplu H), energia de interacțiune R cu atomi de oxigen aparținînd moleculelor de apă învecinate, energia de ionizare I și energia de hidratare L:

$$E_S = -\Delta H_{ads} - R + I + L \tag{3.71}$$

sau

$$E_S = (I + L) - (R + \Delta H_{ads}).$$

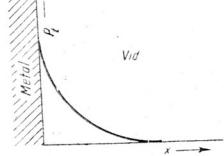


Fig. 3.18. Variația exponențială a probabilității P_t cu distanța de la suprafața metalului.

Deoarece nivelul E_S este egal sau inferior lui E_M, rezultă că:

$$\Phi \geqslant E_S, \tag{3.72}$$

de unde:

$$R + \Delta H_{ads} \leqslant I + L - \Phi. \tag{3.73}$$

Traversarea prin efect tunel este posibilă nu numai în sensul metal→ion ci și în sens contrar, de la un donor de electron (de exemplu atom de hidrogen care se oxidează) către metal. De astă dată condiția se modifică devenind:

$$R + \Delta H_{ads} \geqslant I + L - \Phi. \tag{3.74}$$

Evident transferul prin efect tunel presupune nivele de energie vacante, pe care electronul transferat să se poată așeza fără a contraveni principiului lui P a u l i. Astfel, în protonul hidratat toate nivelele pe care s-ar putea așeza electronul transferat de la metal prin efect tunel sînt ocupate. Efectul tunel devine numai atunci posibil cînd legătura $H^+ — H_2O$ se întinde în așa măsură încît un nivel acceptor de electron să devină vacant. În această concepție deci, transferul de sarcină depinde de mișcarea conjugată a protonului și a electronului, angajați în interacțiuni specifice cu molecula de apă și respectiv cu metalul electrodului.

3.5. REACȚII DE ELECTROD ÎN MAI MULTE ETAPE

În secțiunea 3.4 s-a vorbit numai despre procesele de electrod simple, care constau dintr-o singură etapă de transfer electronic. În prezenta secțiune analiza asupra reacțiilor de electrod se va extinde și la cazul, mult mai frecvent, al transferului de sarcină în mai multe etape. Aceasta este deosebit de necesară pentru înțelegerea unor procese electrochimice importante întîlnite la generarea energiei electrice, la depunerea metalelor și a aliajelor, la electrosinteză, la coroziune și pasivare sau la fenomenul de electrocataliză, extrem de răspîndit.

Să considerăm reacția de reducere a ionilor hidrogen în soluție apoasă. După o analiză atentă a faptelor, se poate stabili că reacția constă din următoarea succesiune de etape:

— difuzia ionilor H_3O^+ din volumul soluției, la *PHE* al electrodului;

— descărcarea ionilor H_3O^+ prin transfer de sarcină:

$$H_3O^+ + M(e)^- \rightarrow MH + H_2O;$$

— formarea de molecule H_2 pe electrod: $2MH \rightarrow 2M + H_2$

— formarea bulelor și degajarea în atmosferă a hidrogenului.

Evident, etapa de transfer de sarcină este esențială în desfășurarea procesului și viteza sa poate fi determinantă pentru viteza procesului global, dar experiența nu ne permite ignorarea celorlalte etape și, în anumite condiții, fiecare din ele poate deveni determinantă de viteză pentru procesul global.

La abordarea reacțiilor de electrod complexe este intuitivă examinarea prealabilă a problemei formării cozilor sau a șirurilor de așteptare. Să presupunem o casă de bilete a unui cinematograf, spre care se îndreaptă oamenii ce intenționează să vizioneze filmul programat; la casa de bilete spectatorii obțin biletele și informațiile solicitate. Este evident că dacă viteza de sosire a spectatorilor depășește viteza de deservire, are loc formarea unei cozi sau șir de așteptare.

Fenomenul nu este izolat deoarece șirurile de așteptare se întîlnesc la casele de bani ale magazinelor, în fața semaforarelor ce dirijează circulația (și oameni, și autovehicule), în sălile

de așteptare ale cabinetelor medicale, în unitățile industriale de asamblare a unor componente, etc. În toate exemplele citate se observă afluența unor elemente către un centru de deservire, unde efectuarea serviciilor cerute necesită un anumit timp, responsabil eventual de formarea unei cozi. Observarea atît de frecventă a acestui fenomen, sub diverse ipostaze, a determinat elaborarea unei „teorii a cozilor" sau a „timpului de așteptare", avînd ca obiect corelarea mărimii cozilor cu viteza de sosire și cea de deservire și urmărind minimizarea sau eliminarea șirurilor de așteptare. Pentru aceasta se cere o atentă cercetare a centrului de deservire, care în general este destul de complex; aproape invariabil el este constituit din subcentre. De exemplu un aeroport intermediar poate fi asimilat cu un centru de deservire a avioanelor aflate în tranzit, alcătuit din următoarele subcentre: pistă de aterizare — decolare, ghișeu de taxare, serviciu de descărcare și încărcare a pasagerilor și a fractului, de alimentare a avionului cu combustibil etc. De fiecare dată cînd centrul de deservire conține mai multe subcentre, se pune întrebarea: care din subcentre poartă responsabilitatea principală pentru formarea cozii? Sau cu alte cuvinte, care din subcentre determină viteza globală de deservire a centrului?

Așa cum a fost prezentat, fenomenul formării cozilor poate fi util pentru analizarea proceselor de electrod. Considerînd interfața încărcată metal-soluție drept un centru de deservire cu electroni care se scurg spre ea dinspre metal pentru a participa la reacția de reducere catodică, aceasta din urmă se poate asimila cu seria de subcentre de deservire cu electroni. Dificultăți de „deservire", cum ar fi condiționările impuse de exemplu procesului de transfer prin efect tunel, pot determina formarea de cozi de electroni pe electrod, ceea ce se soldează cu mărirea excesului de sarcini q_M de pe electrod și deci cu deplasarea potențialului de la valoarea de echilibru. Prin urmare, supratensiunea η este cauzată de șirul de electroni format pe electrod.

Analog centrului complex de deservire, alcătuit din subcentre, reacția de electod este compusă dintr-o serie de etape elementare, cărora le revine rolul de subcentre de deservire. Înțelegerea acestui fapt și cunoașterea modului în care este posibil controlul factorilor care determină formarea cozilor de electroni, oferă posibilitatea experimentatorului de a stăpîni sau chiar micșora supratensiunea η.

3.5.1. ECUAȚIA CINETICĂ A UNEI REACȚII DE ELECTROD ÎN MAI MULTE ETAPE

Reacția de electrod în mai multe etape se poate asemăna cu un rezistor, a cărui rezistență faradaică este compusă din suma rezistențelor corespunzătoare rezistorilor elementari (fig. 3.19). Într-un asemenea circuit conductanța globală, respectiv rezistența globală, este dată într-o primă aproximație de conductanța cea mai mică, respectiv de rezistența cea mai mare. Din relația (3.39) rezultă că rezistența $R_{M,S} = (\partial\eta/\partial i)_{T,cA^+,c_D}$ a interfeței depinde de densitatea curentului de schimb i_0. Aplicînd aceasta la fiecare etapă în parte, se poate afirma că etapa avînd cea mai mare rezistență (sau cea mai mică conductanță) se caracterizează prin cea mai coborîtă valoare a densității de curent de schimb i_0. Prin urmare, curentul de schimb cel mai mic va determina curentul global al reacției de electrod. Cum la rîndul său i_0 este determinat de constanta de viteză k_0 și de concentrația speciei reactive, c_R^*, din etapa respectivă, rezultă că încetineala unei etape și deci caracterul ei determinant de viteză pot avea drept cauze valori mici ale lui k_0 și c_R.

Valori mari ale lui i_0 corespund unor supratensiuni coborîte. Ținînd seama de acest fapt, se poate afirma că supratensiunile tuturor etapelor pentru care densitățile de curent de schimb sînt mari, au valori neglijabile. Considerînd numai una din etape determinantă de viteză (i_0 mic și η mare) și știind că mărimea lui η constituie o măsură a depărtării de la starea de echilibru, se poate afirma că toate etapele i, pentru care $\eta_{i\neq r} \to 0$ sînt în stare de

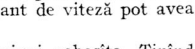


Fig. 3.19. Rezistența totală a unei reacții de electrod.

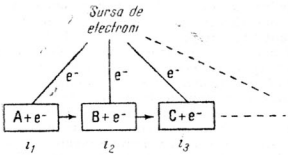


Fig. 3.20. La reacția în mai multe etape fiecare etapă se caracterizează prin propria valoare a densității de curent.

cuasi-echilibru. Deci existența unei singure etape determinante de viteză impune în mod virtual starea de echilibru pentru celelalte etape.

Revenind la formarea cozilor, se poate spune că într-o reacție în mai multe etape, etapa caracterizată prin cea mai coborîtă viteză de deservire (ceea ce echivalează cu minima conductivitate) va produce coada cea mai lungă și coada totală este un multiplu simplu al cozii de la etapa determinantă de viteză. Deci, în regim staționar, toate etapele se desfășoară cu viteza i_R a etapei determinante de viteză, astfel că valoarea totală a curentului net este:

$$i = zi_R, \tag{3.75}$$

unde z este numărul etapelor de transfer monoelectronic din reacția de electrod. Aici este bine să se menționeze că din punctul de vedere al fluxului de electroni prin interfață, fiecare etapă se poate considera paralelă cu celelalte (fig. 3.20). Deoarece

$$i_r = \overleftarrow{i}_R - \overrightarrow{i}_R,$$

rezultă că

$$i = z(\overleftarrow{i}_R - \overrightarrow{i}_R). \tag{3.76}$$

Pentru stabilirea ecuației cinetice a reacțiilor în mai multe etape, trebuie găsite expresiile densităților de curent $\overrightarrow{i}_r$ și $\overleftarrow{i}_r$. Să considerăm reacția de electrod care se desfășoară în următoarea succesiune:

$A + e^- \rightleftharpoons B$	(etapa 1)	
$B + e^- \rightleftharpoons C$	(etapa 2)	
. . .		
. . .		
. . .		
$P + e^- \rightleftharpoons R$	(etapa $\overrightarrow{\gamma}$)	(3.IX)
$R + e^- \rightarrow S$	(etapa determinantă de viteză, *edv*)	
$S + e^- \rightleftharpoons T$	(etapa $\overleftarrow{\gamma}$)	
. . .		
. . .		
. . .		
$Y + e^- \rightleftharpoons Z$	(etapa z)	

transferul monoelectronic $R + e^- \rightarrow S$ constituie *edv* și este precedat de $\overrightarrow{\gamma}$ etape de transfer monoelectronic și urmat de $\overleftarrow{\gamma}(=z - \overrightarrow{\gamma} - 1)$ etape de transfer monoelectronic. Densitatea de curent i_r a *edv* se exprimă cu ecuația Butlet — Volmer.

$$i_R = \mathcal{F}\overrightarrow{k}_0 c_{0,R} c_R exp(-\beta F\Delta\Phi/RT). \tag{v. 3.21}$$

Întrucît specia R rezultă în urma unei serii de procese de transfer de sarcină concentrația c_R va fi dependentă de potențial. Dar orice etapă ce precede

sau succede *edv* se găsește într-o stare de cuasi-echilibru, ceea ce permite să se scrie:

$$\vec{i}_1 \simeq \overleftarrow{i_1},$$
$$\vec{i}_x \simeq \overleftarrow{i_x}$$

și prin urmare din egalitatea

$$\mathcal{F}\,\vec{k}_{0,1}\,c_A exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT) = \phi\overleftarrow{k}_{0,1}\,c_B exp[(1-\beta)\mathcal{F}\Delta\phi/RT)], \tag{3.77}$$

rezultă

$$c_B = K_1 c_A exp(-\mathcal{F}\Delta\phi/RT) \tag{3.78}$$

unde $K_1 = \vec{k}_{0,1}/\overleftarrow{k}_{0,1}$.

În mod analog,

$$c_C = K_2 c_B exp(-\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT) = K_1 K_2 c_A exp(-2\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \tag{3.79}$$

$$c_D = K_3 c_C exp(-\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT) = K_1 K_2 K_3 c_A exp(-3\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT) \tag{3.80}$$

și final:

$$c_R = \left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A exp(-\vec{\gamma}\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT). \tag{3.81}$$

Înlocuind valoarea lui c_R în ecuația (3.21) se obține:

$$\vec{i}_R = \mathcal{F}\vec{k}_{0,R}\left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A\, exp\,[-(\beta+\vec{\gamma})\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT)] = i'_{0,R}\, exp[-(\beta+\vec{\gamma})\,\mathcal{F}\eta/RT), \tag{3.82}$$

unde $i'_{0,R}$ indică faptul că viteza este de astă dată raportată la concentrația de produs inițial A și nu R; evident,

$$i_{R0,R} = \mathcal{F}\vec{k}_{0,R}\left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i\right) c_A\, exp[-(\beta+\vec{\gamma})\,\mathcal{F}\Delta\phi_e/RT]. \tag{3.83}$$

Asemănător, viteza reacției inverse, anodice $S \rightarrow R + e^-$ se poate corela cu concentrația produsului final Z prin egalitățile:

$$\overleftarrow{i_R} = \mathcal{F}\,\overleftarrow{k}_R\left(\prod_{i=z-\vec{\gamma}-1}^{z} K_i\right) c_z\, exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT], \tag{3.84}$$

sau

$$\overleftarrow{i}_{0,R} = i_{0,R}\, exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\,\mathcal{F}\eta/RT], \tag{3.85}$$

unde

$$i_{0,R} = \mathcal{F}\overleftarrow{k}_{0,R}\left(\prod_{i=z-\vec{\gamma}-1}^{z} K_i\right) c_z\, exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\mathcal{F}\Delta\phi_e/RT]. \tag{3.86}$$

Introducînd valorile explicite ale lui $\vec{i}_R$ și respectiv $\overleftarrow{i}_R$ în (3.76) se ajunge la ecuația cinetică a reacției de electrod în mai multe etape:

$$i = z(\vec{i}_R - \overleftarrow{i}_R) = zi'_{0,R}\,\{exp[(\overleftarrow{\gamma}+1-\beta)\,\mathcal{F}\eta/RT] - exp[-(\vec{\gamma}+\beta)\,\mathcal{F}\eta/RT)\} \tag{3.87}$$

sau

$$i = i_0\{exp[(\overleftarrow{\gamma} + 1 - \beta)\mathcal{F}\eta/RT] - exp[-(\overrightarrow{\gamma} + \beta)\mathcal{F}\eta/RT]\}.$$
$$i = i_0\{exp(z - \overrightarrow{\gamma} - \beta)\mathcal{F}\eta/RT] - exp[-(\overrightarrow{\gamma} + \beta)\mathcal{F}\eta/RT]\}, \tag{3.88}$$

deoarece $\overleftarrow{\gamma} = z - \overrightarrow{\gamma} - 1$ și

$$i_0 = zi'_{0,R}. \tag{3.89}$$

La supratensiuni catodice mari cînd $\eta \ll 0$ (reacția catodică netă) în egalitatea (3.88) se poate neglija cea dintîi exponențială; cînd $\eta \gg 0$ (reacție anodică netă), se poate neglija cel de al doilea termen exponențial.

În domeniul micilor supratensiuni, ambii termeni exponențiali pot fi liniarizați prin dezvoltare în serie, cînd se obține:

$$i = zi'_{0,R}\left(\frac{z\mathcal{F}}{RT}\eta\right) = i_0\left(\frac{z\mathcal{F}}{RT}\eta\right), \tag{3.90}$$

unde mereu $z = \overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma} + 1$.

Relațiile stabilite rămîn valabile și în cazurile cînd: *a* — înaintea sau și după *edv* au loc și etape chimice, fără transfer de sarcină și *b* — cînd *edv* este chimică și este precedată sau urmată de etape de transfer electronic. În cel de al doilea caz, numărul electronilor transferați după *edv* devine $z - \overrightarrow{\gamma}$; nu se va înregistra efect direct al potențialului asupra vitezei *edv*, ci numai indirect, exercitat asupra etapelor de transfer de sarcină ce preced *edv*.

3.5.2. BARIERE DE ENERGIE ALE REACȚIILOR ÎN MAI MULTE ETAPE

Fiecărei etape îi este asociată o barieră energetică. De aceea atunci cînd avem de-a face cu o serie de reacții consecutive, în calea reacției va exista o serie de bariere consecutive (fig. 3.21). Să considerăm succesiunea de etape $A + e^- \rightarrow B$ și $B + e^- \rightarrow C$ și să presupunem că entalpiile libere de activare standard se succed în felul arătat în figura 3.22;

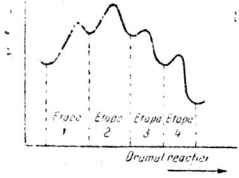


Fig. 3.21. Succesiune de bariere de energie de activare, la reacții în mai multe etape.

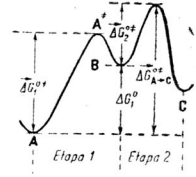


Fig. 3.22. Energia de activare a reacției globale depinde de diferența dintre nivelul maxim și cel inițial al entalpiei libere de activare standard.

se observă că etapa *1* posedă o energie de activare superioară etapei *2*,

$$\Delta G_1^{0\neq} > \Delta G_2^{07}. \tag{3.91}$$

Pe de altă parte, complexul activat al etapei secunde, $B^{\neq}$, este mai bogat în energie decît complexul activat $A^{\neq}$ al celei dintîi etape. Se pune întrebarea care din cele două etape va determina viteza globală a reacției? Să exprimăm vitezele v_1 și v_2 ale etapelor *1* și respectiv *2*, în funcție de entalpiile libere de activare standard $\overrightarrow{\Delta G_1^{0\neq}}$ și $\overrightarrow{\Delta G_2^{0\neq}}$:

$$\vec{v}_1 = \frac{\pi T}{h} c_A \exp\left(-\overrightarrow{\Delta G_1^{0\neq}}/RT\right). \tag{3.92}$$

$$\vec{v}_2 = \frac{\pi T}{h} c_B \exp\left(-\overrightarrow{\Delta G_2^{0\neq}}/RT\right). \tag{3.93}$$

și să presupunem că etapa a doua este determinantă de viteză și că orice etapă în afara acesteia se poate considera în stare de cuasi-echilibru. Prin urmare A și B se vor găsi în echilibru, ceea ce permite să se scrie că:

$$\frac{c_A}{c_B} = \exp(-\Delta G_1^0/RT), \tag{3.94}$$

unde ΔG_1^0 reprezintă entalpia liberă de reacție standard a reacției $A + e^- \rightarrow B$. Înlocuind valoarea concentrației c_B din (3.93) cu ajutorul egalității (3.94), $\vec{v}_2$ devine:

$$\vec{v}_2 = \frac{kT}{h} c_A \exp(-\Delta G_1^0/RT) \exp\left(-\overrightarrow{\Delta G_2^{0\neq}}/RT\right),$$

$$\vec{v}_2 = \frac{kT}{h} c_A \exp\left(-\overrightarrow{\Delta G_{A\rightarrow C}^{0\neq}}/RT\right). \tag{3.95}$$

Comparînd $\vec{v}_1$ cu $\vec{v}_2$ rezultă că $\vec{v}_2 < \vec{v}_1$, deoarece $\overrightarrow{\Delta G_{A\rightarrow C}^{0\neq}} > \overrightarrow{\Delta G_1^{0\neq}}$ și deci viteza globală $\vec{v} \approx \vec{v}_2$.

În concluzie se mai poate spune că hotărîtoare pentru desemnarea *edv* nu este entalpia liberă de activare maximă față de nivelul de energie al unei etape precedente ci față de nivelul stării inițiale.

3.5.3. NUMĂRUL STOECHIOMETRIC

S-a stabilit că viteza globală a unei reacții este determinată de viteza etapei celei mai lente (*edv*) și s-a acceptat în mod tacit că frecvența de repetare a acesteia este egală cu frecvența reacției globale, ceea ce nu este întotdeauna adevărat. Pentru a demonstra această afirmație este suficientă considerarea reacției de reducere a ionului hidroniu la molecula H_2. Fie de exemplu reacția de transfer electronic

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O \tag{3.X}$$

etapa determinantă de viteză. Dacă ea are loc o singură dată, se va produce un singur atom de hidrogen adsorbit. Cum molecula de hidrogen este biatomică, formarea ei necesită reacția:

$$2MH \rightarrow H_2 + 2M \tag{3.XI}$$

și prin urmare două *edv* sînt necesare pentru producerea o singură dată a reacției globale ; se spune că schema de reacție are numărul stoechiometric $\nu = 2$ (H o r i u t i , 1939) ; ν arată corespondența dintre frecvențele *edv* și a reacției globale.

Prin introducerea numărului stoechiometric $\nu > 1$, se modifică și relația dintre η și i stabilită la secțiunea 5.4.5, valabilă pentru cazul particular $\nu = 1$. Situația se schimbă atunci cînd $\nu > 1$, deoarece de astă dată ν electroni se vor transfera în *edv* repetate de ν ori și restul de $(z - \nu)$ electroni în etape rapide.

Etapa determinată de viteză $R + e^- \rightarrow S$ va trebui să se repete de ν ori dacă :

— în cele $\vec{\gamma}$ etape precedente s-au format mai mult de o particulă R ;

— sau dacă în etapele care urmează, $\overleftarrow{\gamma} = z - \vec{\gamma} - \nu$, sînt necesare mai multe particule S.

Să considerăm reacția în mai multe etape $A + ze^- \rightarrow Z$, într-o variantă mai generală :

$$
\begin{array}{ll}
A + e^- \rightleftharpoons B & (1) \\
B + e^- \rightleftharpoons C & (2) \\
\cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
\cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
\cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
P + e^- \rightleftharpoons R & (\vec{\gamma}) \\
\nu(R + e^- \rightleftharpoons S) & \textit{edv}, \text{ repetată de } \nu \text{ ori} \\
\nu S + e^- \rightleftharpoons T & (\vec{\gamma} = z - \overleftarrow{\gamma} - \nu r) \\
\cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
\cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
\cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
Y + e^- \leftrightarrows Z &
\end{array}
\qquad (3.XII)
$$

unde r este numărul electronilor transferați în *edv*.

Aplicînd legea acțiunii maselor la etapele cu cuasi-echilibru, avem, ca și mai sus, egalitățile :

$$c_B = K_1 c_A exp(-\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \qquad (3.78)$$

$$c_C = K_2 c_B exp(-\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT) = K_1 K_2 c_A exp(-2\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \qquad (3.79)$$

$$c_D = \ldots\ldots = K_1 K_2 K_3 c_A exp(-3\mathcal{F}\Delta\phi/RT), \qquad (3.80)$$

$$c_R^{\nu} = \left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i \right) c_A \, exp(-\vec{\gamma}\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \qquad (3.96)$$

și

$$c_R = \left(\prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} K_i \right)^{1/\nu} c_A \; exp[(-\gamma/\nu)\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT)]. \qquad (3.97)$$

Viteza $\vec{i}_R$ a *edv* devine deci :

$$\vec{i}_R = \mathcal{F}\,\vec{k}_{0,R} \prod_{i=1}^{\vec{\gamma}} (K_i c_A)^{1/\nu} exp((-\gamma/\nu)\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT] exp(-r\beta\mathcal{F}\,\Delta\phi/RT), \qquad (3.98)$$

sau

$$\vec{i}_R = \vec{i}_{0,R}\, exp\,\{[-(\vec{\gamma}/\nu) + r\beta]\mathcal{F}\,\eta/RT\}. \qquad (3.99)$$

Uzînd de relația dintre i_0 și i'_0 precum și de cea dintre i și i_R,

$$\vec{i} = i_0 \, exp \{[-(\vec{\gamma}/\nu) + r\beta] \mathfrak{F}\eta/RT)\}. \tag{3.100}$$

deoarece: $i'_{0,R} = i_0/z$ și $i = zi_R$.

Același raționament poate fi aplicat reacției inverse

$$\nu(S \rightarrow R + re^-),$$

cînd rezultatul devine:

$$c_S = \prod_{n-\vec{\gamma}-r}^{n} (K_i \, c_i)^{1/\nu} \, exp[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) \mathfrak{F} \, \Delta\phi/RT] \tag{3.101}$$

și corespunzător,

$$\overleftarrow{i}_R = i'_{0,R} \, exp \{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r - r\beta] \mathfrak{F} \, \eta/RT\}, \tag{3.102}$$

sau

$$\overleftarrow{i} = i_0 \, exp \{[(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r - r\beta] \mathfrak{F}\eta/RT\}, \tag{3.103}$$

curentul total $i = \overleftarrow{i} - \vec{i}$ va fi:

$$i = i_0 \left\{ exp \left[\left(\frac{z - \vec{\gamma}}{\nu} - r\beta \right) \frac{\mathfrak{F}\eta}{RT} \right] - exp \left[- \left(\frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta \right) \frac{\mathfrak{F}\eta}{RT} \right] \right\}, \tag{3.104}$$

sau, alternativ:

$$i = i_0 \left\{ exp \left[\left(\frac{\overleftarrow{\gamma}}{\nu} + r - r\beta \right) \frac{\mathfrak{F}\eta}{RT} \right] - exp \left[- \left(\frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta \right) \frac{\mathfrak{F}\eta}{RT} \right] \right\}. \tag{3.104, a}$$

Ecuațiile (3.104) și (3.104, *a*) sînt forme generale de exprimare a ecuației cinetice (B u t l e r — V o l m e r) pentru o reacție în mai multe etape. Termenii $[(z - \vec{\gamma})/\nu] - r\beta$ și $(\overleftarrow{\gamma}/\nu) + r\beta$ se numesc coeficienți de transfer și se notează cu $\overleftarrow{\alpha}$ și $\vec{\alpha}$:

$$\frac{z - \vec{\gamma}}{\nu} - r\beta = \overleftarrow{\alpha} \text{ și } \frac{\vec{\gamma}}{\nu} + r\beta = \vec{\alpha}. \tag{3.105 și 3.106}$$

Se observă că:

$$\vec{\alpha} + \overleftarrow{\alpha} = \frac{z}{\nu}. \tag{3.107}$$

Aceștia determină pantele curbelor T a f e l la reacțiile în mai multe etape și au o importanță mare în determinarea mecanismului de reacție. Cu ajutorul noilor simboluri ale coeficienților de transfer, se mai poate scrie:

$$i = i_0[exp(\overleftarrow{\alpha}\mathfrak{F} \, \eta/RT) - exp \, [-(\vec{\alpha}\mathfrak{F} \, \eta/RT)] \tag{3.108}$$

și se obține astfel forma cea mai generală a ecuației cinetice pentru reacțiile în mai multe etape; ea este de aceeași formă ca ecuația B u t l e r — V o l m e r (3.31) pentru reacția de transfer monoelectronic. Compararea celor două ecuații duce la concluzia că rolul factorului de simetrie din reacția de transfer monoelectronic este preluat de coeficientul de transfer.

Coeficienții de transfer $\vec{\alpha}$ *și* $\overleftarrow{\alpha}$ *calculați pentru diverse mecanisme, în presupunerea* $\beta = 0{,}5$

$\vec{\gamma}$	r	ν	$\overleftarrow{\gamma}$	z	$\vec{\alpha}$	$\overleftarrow{\alpha}$
0	0	1	1	1	0	1,0
1	0	1	2	3	1,0	2,0
1	0	2	1	2	0,5	0,5
2	0	2	2	4	1,0	1,0
0	1	1	1	2	0,5	1,5
1	1	1	2	4	1,5	2,5
1	1	2	1	4	1,0	1,0
2	1	2	2	6	1,5	1,5

În tabelul 3.4 sînt dați coeficienții de transfer, calculați pentru anumite valori ale parametrilor $\vec{\gamma}$, r, ν, $\overleftarrow{\gamma}$ și z.

3.5.4. ORDINUL REACȚIILOR DE ELECTROD

Ordinul de reacție al proceselor de electrod se definește analog cu ordinul reacțiilor chimice obișnuite. Se reamintește că ordinul global al unei reacții chimice a cărei viteză este de forma:

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = kc_A^a c_B^b \dots c_L^l \tag{3.109}$$

și se obține prin însumarea exponenților concentrațiilor individuale; ordinul de reacție n_j în raport cu una din speciile reactante A, B ... sau L, este egal cu exponentul a, b ... sau l corespunzător, din expresia vitezei de reacție:

$$\left(\frac{\partial \lg v}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i\neq j}} = n_j \tag{3.110}$$

Deoarece viteza reacțiilor de electrod se exprimă cu ajutorul densității de curent, sub forma unei ecuații de tip Butler — Volmer:

$$i = z(\overleftarrow{i} - \vec{i}) = zF[\overleftarrow{k}_{0,r}\, c_A^a\, c_B^b \dots exp\,(\overleftarrow{\alpha}\mathfrak{F}\Delta\Phi/RT) - \vec{k}_{0,r}\, c_{A_1}^{a_1} c_{B_1}^{b_1} \dots exp(-\vec{\alpha}\mathfrak{F}\Delta\phi/RT)]. \tag{3.111}$$

rezultă că fiecare reactant A, B ... are un ordin de reacție catodic a_1, b_1 ... și altul anodic a, b .... La potențiale suficient de anodice pentru a se neglija reacția în sens catodic, egalitatea (3.111) poate servi la exprimarea ordinelor de reacție:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_A}\right)_{c_B, c_C \dots \Delta\phi} = a \tag{3.112}$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_B}\right)_{c_A, c_C \dots \Delta\phi} = b \tag{3.113}$$

La potențiale suficient de negative pentru a neglija reacția în sens-anodic, ordinele electrochimice de reacție a_1, b_1 ... se vor defini prin:

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{A1}}\right)_{c_{B_1}, c_{C_1} \ldots \Delta\phi} = a_1, \tag{3.114}$$

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg c_{B_1}}\right)_{c_{A_1}, c_{C_1} \ldots \Delta\phi} = b_1, \tag{3.115}$$

sau în general:

$$\left(\frac{\partial \lg \overleftarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j},\ \Delta\phi} = n_{j,\ anodic}, \tag{3.116}$$

și

$$\left(\frac{\partial \lg \overrightarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}, \Delta\phi} = n_{j,\ catodic} \tag{3.117}$$

Se va reține că, în afara concentrațiilor, la definirea ordinului reacțiilor de electrod, se menține constantă și căderea de potențial $\Delta\phi$ de la interfață.

Studiul vitezelor de reacție în funcție de concentrația speciei oarecare j, la supratensiune η constantă conduce la ecuații asemănătoare cu (3.116) și (3.117) dar evident nu identice cu ele. Aceasta reiese, de exemplu, din logaritmarea contribuției anodice din ecuația lui Butler — Volmer și ținînd seama de relația $\Delta\phi = \Delta\phi_e + \eta$:

$$\lg \overleftarrow{i} = \lg z\mathcal{F}\overleftarrow{k_r} + n_{j,\ anodic} \Sigma \lg c_j + \frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\Delta\phi_e}{RT} + \frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}\eta}{RT}. \tag{3.118}$$

Derivînd în raport cu $\lg c_j$ la η constant, avem:

$$\left(\frac{\partial \lg \overleftarrow{i}}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}, \eta} = n_{j,\ anodic} + \frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\ \Delta\phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} \tag{3.119}$$

Prin urmare derivata densității de curent în funcție de concentrație la supratensiune constantă, nu va fi egală cu ordinul reacției electrochimice, deoarece expresia mai conține și un termen în $\Delta\phi_e$ mărime ce depinde de concentrația c_j.

Analog se pot obține ecuațiile care exprimă derivata lui $\lg i_0$ în funcție de concentrație:

$$\left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} = n_{j,\ anodic} + \frac{\alpha\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial\ \Delta\phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} \tag{3.120}$$

sau încă:

$$n_{j,\ anodic} = \left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} - \frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial \Delta\phi_e}{\partial \lg c_i}\right)_{c_{i \neq j}}. \tag{3.120 a}$$

Pentru reacția în sens catodic, expresia este similară:

$$n_{j,\ catodic} = \left(\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}} - \frac{\overrightarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\left(\frac{\partial \Delta\phi_e}{\partial \lg c_j}\right)_{c_{i \neq j}}. \tag{3.121}$$

Întocmai ca la cinetica chimică, ordinul de reacție nu reflectă în mod necesar și molecularitatea *edv* sau stoechiometria reacției globale; termenii de concentrație nu se referă la speciile reactante din *edv*; concentrațiile speciilor date pot avea exponenți diferiți pentru reacțiile în sens catodic

și anodic: în sfîrșit, viteza de reacție poate fi influențată de concentrațiile unor specii care nu apar în reacția globală.

Ultima constatare poate fi generalizată pentru toate cazurile în care speciile formate în suita de reacții ce precede *edv* se consumă sau în etapele care urmează *edv* sau în aceasta. Foarte adeseori asemenea specii sînt ionii OH^- sau H^+, care exprimă o viteză dependentă de *p*H și nu sînt cuprinse în reacția globală.

În ceea ce privește condiția $\Delta\Phi$ = constant, ce trebuie respectată la determinarea ordinului de reacție, ea este echivalentă cu condiția menținerii constante a potențialului de electrod ε, raportat la un standard oarecare (de exemplu *EHN*). De aceea, determinarea practică a ordinului de reacție în raport cu specia j se reduce la măsurarea densităților de curent corespunzătoare la diferite concentrații de specie j, la potențial de electrod ε determinat și la concentrații constante de specii $i \neq j$.

Potențialul de electrod ε trebuie ales destul de departat de potențialul de echilibru, pentru ca legea exponențială a variației dintre potențial și concentrație să fie valabilă atît la concentrația cea mai mare aleasă în reacția în sens anodic a speciei alese cît și la concentrația minimă din reacția în sens catodic.

Trebuie să se menționeze faptul că în derivările de mai sus s-a acceptat în mod tacit că modificarea de concentrație a speciei în raport cu care se determină ordinul de reacție, nu afectează potențialul de la interfața metal-soluție, sau că $\Delta\Phi = \Delta_{M,\ PHE}\Phi = const.$ Aceasta este valabilă numai atunci cînd concentrația ionilor în stratul dublu rămîne ridicată și neschimbată în cursul variației de concentrație a speciei cercetate și se poate realiza practic prin păstrarea constantă a forței ionice în soluția de electrolit, adăugînd sistemului un suport electrolitic neparticipant la reacția de electrod.

O altă cale posibilă de determinare a ordinului de reacție o constituie urmărirea dependenței de concentrație a densității de curent de schimb, cu ajutorul ecuațiilor (3.120 *a*) și (3.121). Ea prezintă însă un dezavantaj important și anume: pentru a determina dependența potențialului reversibil $\Delta\Phi$ de concentrația unei specii date, este necesară cunoașterea reacției globale. Dacă reacția globală nu este cunoscută, vitezele de reacție se pot determina numai din dependența de concentrație a densității de curent, la potențial constant. Același dezavantaj se semnalează și la determinarea ordinelor de reacție prin dependența de concentrație a densității de curent la supratensiune constantă, deoarece numai cunoscînd reacția globală se poate calcula cel de al doilea termen al ecuației (3.120). Acestea sînt principalele motive pentru care ordinele de reacție electrochimice sînt definite la $\Delta\Phi$ constant și nu la supratensiune η constantă.

3.6. EFECTUL ELECTROSORBȚIEI ASUPRA CINETICII DE ELECTROD

În cele ce urmează se va ilustra rolul electrosorbției unor intermediari într-o reacție electrochimică relativ simplă. Intervenția speciilor adsorbite în cinetica reacțiilor de electrod reprezintă un fenomen foarte frecvent menționat în cele ce urmează.

Tratarea analitică a cineticii chimice, în general, și a celei electrochimice, în special, reprezintă o sarcină extrem de dificilă, uneori lipsită de soluție. De aceea, în practică, se recurge la unele presupuneri simplificatoare, dintre care una, foarte frecvent întîlnită, este principiul stării cuasi-echilibru a lui T h o m s o n, conform căruia toate etapele rapide ale reacției de electrod se consideră în stare de echilibru (cuasi-echilibru) și deci li se pot aplica legile echilibrului chimic.

Fie, de exemplu, descărcarea anodică a ionului Br^-, care decurge în două etape:

$$Br^- + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MBr + e^- \tag{3.XIII}$$

și

$$2MBr \xrightarrow{k_2} Br_2 + 2M; \tag{3.XIV}$$

cea dintîi e rapidă, iar cea de-a doua, lentă și deci deține controlul cinetic al reacției globale

$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-. \tag{3.XV}$$

M simbolizează centrul activ pe care se adsoarbe atomul Br, provenit din ionul Br^-, care se descarcă, iar MBr intermediarul adsorbit.

Regimul staționar se instalează atunci cînd ambele etape consecutive se desfășoară cu aceeași viteză:

$$i = \overleftarrow{i}_1 - \overrightarrow{i}_1 = \overleftarrow{i}_2 - \overrightarrow{i}_2. \tag{3.122}$$

Presupunerea că etapa a doua este determinantă de viteză, este echivalentă cu situația în care cea dintîi etapă se desfășoară în ambele sensuri cu viteze mult superioare vitezei stării staționare și deci se poate considera în stare de echilibru.

Densitatea de curent netă, i, este foarte mică în comparație cu densitatea de curent de schimb $i_{0,1}$ a etapei de echilibru și mult superioară densității de curent de schimb, $i_{0,2}$, a etapei lente. De aceea, echilibrul întîi este jenat prin faptul că etapa a doua este puternic deplasată de la starea de echilibru, găsindu-se în zona Tafel liniară, unde viteza reacției inverse (de reducere a bromului) este disparentă.

Deoarece, starea de echilibru este în contradicție cu viteza de reacție netă nenulă, se apelează la termodinamica ireversibilă.

Viteza de reacție netă, într-o stare apropiată de echilibru, se exprimă cu egalitatea:

$$v_i = v_{0,i}\left\{\frac{A_i}{RT}\right\}, \tag{3.123}$$

unde $v_{0,i}$ este viteza de schimb a reacției, cînd viteza netă $v_i = 0$, iar A_i afinitatea reacției, exprimată prin distanța de la echilibru, pe scara entalpiei libere (energia eliberată prin reîntoarcerea sistemului în stare de echilibru); la echilibru, ultima este nulă.

Cînd există mai multe reacții consecutive și sistemul se găsește în stare staționară, se poate scrie șirul de egalități:

$$v_{0,1}A_1 = v_{0,2}A_2 = \ldots = v_{0,i}A_i = \text{ct.} \tag{3.124}$$

Dacă viteza de schimb a unei etape este mult mai lentă decît toate celelalte, etapa devine determinantă de viteză, iar afinitatea A_i, corespunzătoare, va fi maximă:

$$A_1,\ A_2,\ \ldots\ldots,\ \ll A_i. \tag{3.125}$$

Deşi, toate etapele se desfăşoară cu aceeaşi viteză, afinităţile acestora, cu excepţia *edv*, sînt apropiate de zero şi deci etapele se pot considera la echilibru.

Deoarece frecvenţa *edv* în reacţia globală este dată de numărul stoechiometric al lui Horiuti, $\nu A_i = A$ sau $A_i = A/\nu$ şi viteza globală v a reacţiei se poate exprima prin relaţia:

$$v = v_{0,edv} A/\nu RT, \tag{3.126}$$

unde $v_{0,edv}$ este viteza de schimb a etapei determinante de viteză.

Trecînd la viteza reacţiei electrochimice

$$i = i_0 z\mathcal{F}\eta/\nu RT, \tag{3.127}$$

deoarece afinitatea ei este măsurată de energia electrică molară $z\mathcal{F}\eta$ cheltuită cu deplasarea sistemului de la potenţialul de echilibru.

Identitatea dintre relaţiile (3.127) şi (3.39), la care se ajunge prin aproximaţia liniară a dependenţei dintre viteza reacţiei electrochimice şi supratensiune, este întîmplătoare.

Luînd în considerare acoperirea electrodului cu specia intermediară, vitezele de reacţie pentru etapa de descărcare şi cea inversă, de reducere, se pot exprima prin ecuaţiile:

$$\vec{i_1} = k_1 c_{Br^-}(1 - \theta)\exp(1 - \beta)\mathcal{F}\Delta\phi/RT. \tag{3.128}$$

şi

$$\vec{i} = k_{-1}\theta\ \exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT), \tag{3.129}$$

deoarece fracţia de acoperire θ este proporţională cu concentraţia superficială a intermediarilor electrosorbiţi, iar diferenţa $(1-\theta)$ reprezintă fracţia de suprafaţă rămasă disponibilă pentru electrosorbţie, care este deci proporţională cu concentraţia centrilor liberi M.

Aplicînd principiul stării de cuasi-echilibru, cele două viteze sînt egale, ceea ce conduce, după ordonare, la expresia izotermei de electrosorbţie:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K c_{Br^-} \exp(\mathcal{F}\Delta\phi/DT), \tag{3.130}$$

unde $K = k_1/k_{-1}$. Relaţia reprezintă izoterma de adsorbţie a lui Langmuir, modificată astfel încît să reflecte şi transferul de sarcină la interfaţă.

Deoarece etapa de combinare a intermediarilor MBr deţine controlul cinetic al reacţiei globale, se mai poate scrie:

$$i \simeq i_2 = k_2\theta^2, \tag{3.131}$$

unde k_2 este o constantă de proporţionalitate.

Dacă fracţia de acoperire este eliminată, utilizînd relaţia (3.130), se obţine egalitatea:

$$i = \frac{k_2 K^2 c_{Br^-}^2 \exp(2\mathcal{F}\Delta\phi/RT)}{[1 + Kc_{Br^-}\exp(\mathcal{F}\Delta\phi/RT)]^2}. \qquad (3.132)$$

La fracţii de acoperire mici, $(1 - \theta) \simeq 1$ şi densitatea de curent netă a reacţiei electrochimice devine:

$$i = k_2 K^2 c_{Br^-}^2 \exp(2\mathcal{F}\Delta\phi/RT) \qquad (3.133)$$

cu o pantă Tafel valorînd $b = 2{,}3\ RT/2\mathcal{F}$.

Pe măsură ce θ creşte, variaţia $\Delta\phi$ în funcţie de $\lg i$ se depărtează de liniaritate, tinzînd spre o valoare limită, atinsă pentru condiţia $\theta = 1$ (fig. 3.23),

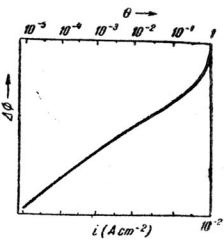


Fig. 3.23. Dependenţa de potenţial a fracţiei de acoperire şi a densităţii de curent într-o reacţie controlată de etapa de combinare atomică.

3.6.1 IZOTERME DE ADSORBŢIE

Din păcate, în foarte puţine cazuri concrete se poate accepta valabilitatea izotermei Langmuir, care porneşte de la un model rudimentar al adsorbţiei, bazat pe omogenitatea suprafeţei şi deci eliminînd interacţiunile laterale. Printre alte consecinţe, se poate menţiona, de exemplu, independenţa constantei de echilibru de fracţia de acoperire θ.

O mai bună aproximaţie oferă acceptarea dependenţei de acoperire a constantei de adsorbţie. O asemenea aproximaţie, interesantă în multe sisteme practice, o oferă relaţia:

$$K = K^\circ \exp(-r\theta/RT), \qquad (3.134)$$

echivalentă cu presupunerea dependenţei liniare a entalpiei libere de adsorbţie aparente standard, ΔG_θ°, cu acoperirea:

$$\Delta G_\theta^\circ = \Delta G_0^\circ + r. \qquad (3.135)$$

Luînd în considerare ecuaţiile (3.134) şi (3.130), se obţine izoterma Frumkin:

$$\frac{\theta}{1-\theta}\exp(r\theta/RT) = K^\circ c \exp(\mathcal{F}\Delta\phi/RT). \qquad (3.136)$$

Se observă că izoterma Langmuir este un caz particular al izotermei Frumkin, atunci cînd $r = 0$. În figura 3.24 este reprezentată variaţia fracţiei de acoperire θ cu potenţialul, pentru trei valori diferite ale parametrului r.

La acoperiri intermediare $(0{,}2 \leqslant \theta \leqslant 0{,}8)$, termenul exponenţial din membrul întîi devine predominant şi după logaritmare, ne-

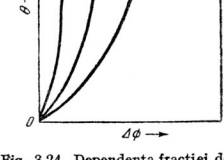


Fig. 3.24. Dependenţa fracţiei de acoperire de potenţial, la diverse valori ale lui r.

glijînd termenul ln $[\theta/(1-\theta)]$ şi ordonînd termenii, se obţine egalitatea:

$$\theta = (RT/r)\ln(K^{\circ}c) + \mathcal{F}\Delta\varphi/r, \tag{3.137}$$

care reprezintă izoterma lui T e m k i n. Ea exprimă dependenţa, pe de-o parte, liniară a fracţiei de acoperire de potenţial şi, pe de altă parte, exponenţială, a aceleaşi fracţii θ, de concentraţia speciei care se adsoarbe.

Să revenim la reacţia de degajare a bromului, unde $K = k_1/k_{-1}$. Dependenţa exponenţială a lui K, exprimată de relaţia (3.134), se poate extrapola şi la constantele k_1 şi k_{-1}; este evident că viteza de adsorbţie descreşte, pe cînd cea de desorbţie creşte cu fracţia de acoperire θ. Deci:

$$k_1 = k_1^0 \exp(1-\beta)r\theta/RT \tag{3.138}$$

şi

$$k_{-1} = k^0_{-1}\exp(-\beta r\theta/RT). \tag{3.139}$$

În ceea ce priveşte etapa a doua, de combinare a atomilor de brom,

$$k_2 = k_2^0 \exp(2r\theta/RT) \tag{3.140}$$

Factorul 2 din exponenţială se justifică prin desorbţia a două specii MBr pentru desfăşurarea acestei etape.

Dacă se introduc valorile constantelor k_1 şi k_{-1} din relaţiile (3.138) şi (3.139) în expresiile vitezelor de reacţie (3.128) şi (3.129) şi se neglijează termenii preexponenţiali în θ, după logaritmare se obţine relaţia (3.137), adică izoterma lui Temkin.

Dacă în ecuaţia vitezei globale (relaţia 3.131) se introduce dependenţa liniară dintre θ şi $\Delta\varphi$, conform izotermei lui T e m k i n şi se utilizează relaţia (3.140), neglijînd mereu termenii preexponenţiali în θ, se obţine:

$$i = i_2 = k_2^0 K^{\circ} c_{Br^-} \exp(F\Delta\Phi/RT). \tag{3.141}$$

Această expresie a vitezei de reacţie diferă net de cea precedentă (relaţia 3.133), atît prin panta T a f e l, cît şi prin ordinul de reacţie, din cauza izotermelor de adsorbţie adoptate în cele două cazuri.

3.6.2 PSEUDOCAPACITATEA DATORATĂ ADSORBŢIEI (ELECTROSORBŢIEI)

Deseori adsorbţia intermediarilor este însoţită de transfer de sarcină la interfaţă şi, atunci cînd se aplică o diferenţă de potenţial, un curent faradaic tranzitoriu trebuie să traverseze interfaţa, pentru a stabili valoarea de echilibru a fracţiei de acoperire θ. Cantitatea de electricitate este proporţională cu fracţia de acoperire sau cu modificarea acesteia, cauzată de variaţia de potenţial:

$$q_F = k'\theta, \tag{3.142}$$

unde k' reprezintă sarcina consumată cu formarea unui strat monomolecular de intermediar adsorbit şi valorează vreo 200 $\mu C/cm^2$ pentru speciile monovalente care se fixează printr-o singură legătură cu suprafaţa. Avînd

în vedere dependența de potențial a fracției de acoperire, devine posibilă definirea unui nou tip de capacitate diferențială:

$$C_{ads} = \left(\frac{\partial q}{\partial \Delta\phi}\right)_c = k' \left(\frac{\partial \theta}{\partial \Delta\phi}\right)_c, \tag{3.143}$$

numită pseudocapacitate de adsorbție. Ea apare în mod specific în cazul etapelor aflate în stare de cuasi-echilibru, urmate de o etapă lentă, determinantă de viteză și, evident, este absentă la electrodul ideal polarizat; prefixul pseudo sugerează tipul de condensator cu scurgere, cu care se asimilează interfața, iar pentru a demonstra natura capacitivă a variației lui θ cu diferența de potențial, $\Delta\phi$, la interfață, se recurge la următorul experiment.

Se folosește aceeași reacție de degajare a bromului, care se presupune că decurge în regim staționar, la potențialul $\Delta\phi$, pentru care există o valoare de echilibru a fracției de acoperire.

Se presupune un curent alternativ avînd un potențial sinusoidal de mică aplitudine, $\delta\Delta\phi$ și se consideră următoarele cazuri limită:

1°. k_1 și k_{-1} ale etapei de adsorbție și desorbție au valori foarte mari, astfel că θ își menține valoarea de echilibru, corespunzătoare valorii actuale a potențialului, $\Delta\phi_t$:

$$\Delta\phi_t = \Delta\phi_{t=0} + (\delta\Delta\phi) \sin (2\pi\nu t), \tag{3.144}$$

unde ν este frecvența curentului alternativ. Acceptînd proporționalitatea dintre viteza de modificare a fracției de acoperire cu viteza de modificare a potențialului, se poate scrie egalitatea:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{d(\Delta\phi)}{dt} = (\delta\Delta\phi)2\pi\nu \cos (2\pi\nu t). \tag{3.145}$$

Dar, conform ecuației (3.142), se mai poate scrie:

$$i = \frac{dq\,\mathcal{F}}{dt} = k' \frac{d\theta}{dt} = i_m \cos (2\pi\nu t) \tag{3.146}$$

sau

$$i = i_m \sin (2\pi\nu + \pi/2)t, \tag{3.147}$$

unde i_m reprezintă amplitudinea curentului alternativ. Defazajul $\pi/2$ dintre curent și potențial constituie răspunsul de curent alternativ caracteristic al condensatorului.

2°. k_1 și k_{-1} nu au valori mari sau curentul alternativ are frecvență foarte mare; în acest caz modificarea fracției de acoperire nu poate urma variația potențialului $\Delta\phi$ și defazajul dintre curent și potențial diminuează.

Succesiunea celor două etape poate fi echivalentă cu circuitul schițat în figura 3.25, unde R_1 și R_2 sînt rezistențele electrice asociate celor două etape, iar C_1 și C_{ads} — capacitatea de dublu strat și respectiv pseudocapacitatea de adsorbție corespunzătoare. Pentru elucidarea cineticii de reacție prezintă interes răspunsul de frecvență al circuitului echivalent, și anume:

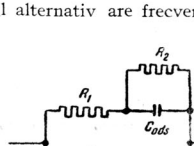


Fig. 3.25. Circuitul echivalent al celor două etape ale reacției de descărcare anodică a ionului Br^-.

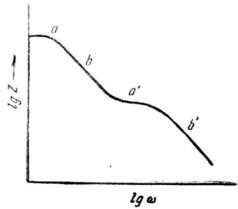


Fig. 3.26. Variația cu frecvența a impedanței circuitului schițat în fig. 3.25.

— la frecvențe înalte, circuitul echivalent se comportă ca un condensator avînd capacitatea C_1;

— la frecvențe joase, ca o rezistență rezultată din însumarea $R_1 + R_2$;

— la frecvențe intermediare, se pot sesiza zone în care circuitul se comportă ca un condensator C_{ads} în paralel cu rezistența R_1 sau ca doi condensatori C_{ads} și C_1 legați în paralel.

Dacă $R_2 \gg R_1$, ceea ce corespunde controlului cinetic al reacției de combinare atomică, impedanța Z a circuitului echivalent se poate calcula cu egalitatea:

$$Z = \frac{R_2(1 + \omega R_1 C_{ads})}{R_2\omega(C_{ads} + C_1 + \omega R_1 C_{ads} C_1) + 1}, \tag{3.148}$$

unde ω ($=2\pi\nu$) reprezintă viteza unghiulară a semnalului aplicat, avînd frecvența ν.

Considerînd următoarele valori numerice: $R_1 = 10\,\Omega$ cm^2, $R_2 = 10^4\,\Omega$ cm^2, $C_1 = 20\ \mu$F/cm^2 și $C_{ads} = 2 \cdot 10^3\ \mu$F/cm^2 și reprezentînd grafic $\lg Z$ în funcție de $\lg\omega$, se obține curba din figura 3.26, pe care se observă două zone orizontale (a și a'), care trădează comportamentul pur rezistiv și două zone liniare (b și b'), avînd pante negative, care ilustrează comportamentul capacitiv.

Fiind un circuit electric neliniar, toate valorile componentelor pot varia cu potențialul.

Pseudocapacitatea de adsorbție depinde liniar de viteza de modificare a acoperirii cu potențialul la interfață. Dacă sînt satisfăcătoare condițiile de adsorbție L a n g m u i r, acoperirea θ se exprimă cu ecuația:

$$\theta = \frac{Kc \exp(\mathcal{F} F\Delta\phi/RT)}{1 + LKc \exp(F\mathcal{F}\ \Delta\phi/RT)}, \tag{3.149}$$

derivată din expresia (3.130), iar pseudocapacitatea de adsorbție cu egalitatea:

$$C_{ads} = \frac{k'\mathcal{F}}{RT} + \frac{Kc \exp(\mathcal{F}\ \Delta\phi/RT)}{1 + Kc \exp(\mathcal{F}\ \Delta\phi/RT)}. \tag{3.150}$$

Pseudocapacitatea adsorbitivă se poate exprima și cu ajutorul fracțiilor de acoperire θ:

$$C_{ads} = \frac{k'\mathcal{F}}{RT}\,\theta(1 - \theta). \tag{3.151}$$

Considerînd condiții de adsorbție F r u m k i n, C_{ads} nu poate fi exprimat decît în funcție de fracția de acoperire:

$$\frac{1}{C_{ads}} = \frac{1}{k'} = \frac{\mathrm{d}(\Delta\phi)}{\mathrm{d}\theta} = \frac{RT}{k'\mathcal{F}}[\theta(1 - \theta)]^{-1} + \frac{r}{k'\mathcal{F}} \tag{3.152}$$

sau

$$C_{ads} = \frac{k'\mathcal{F}}{RT}\,\frac{\theta(1 - \theta)}{1 + (r/RT)\theta(1 - \theta)}, \tag{3.153}$$

iar dependența capacității de pseudoadsorbție de potențial se obține cu ajutorul izotermei lui Frumkin care oferă posibilitatea calculării lui $\Delta\phi$ ca funcție de θ. În figura 3.27 se reprezintă dependența capacității în funcție de potențial, pentru trei valori diferite ale parametrului r; curbele au maxime situate la $\theta = 0{,}5$ și sînt simetrice în raport cu potențialul și acoperirea. Se remarcă scăderea considerabilă a valorii maxime a C_{ads}, cu creșterea parametrului r, iar contribuția acesteia la capacitatea totală a interfeței se întinde pe domenii de potențial cu atît mai largi cu cît r are valori mai mici.

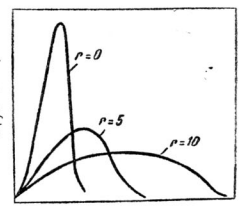


Fig. 3.27. Dependența pseudocapacității de adsorbție de potențial.

Pe lîngă informațiile furnizate de impedanța și capacitatea (pseudocapacitatea) interfeței electrod/electrolit, în cercetarea cineticii de electrod (în particular la decelarea unor intermediari adsorbiți) sînt utile și măsurătorile de viteză de scădere a supratensiunii după polarizare.

3.7 METODE ELECTROCHIMICE DE INVESTIGARE A PROCESELOR DE ELECTROD

3.7.1 INTRODUCERE

În general, un studiu de cinetică electrochimică își propune determinarea mecanismului și a vitezei de reacție în funcție de concentrația reactanților, a intermediarilor și de alți parametri. Cinetica electrochimică folosește densitatea de curent ca măsură a vitezei de reacție, deoarece ea se măsoară precis și rapid, ceea ce constituie un avantaj considerabil. De asemenea, este posibilă modificarea energiei de activare a procesului, prin modificarea căderii de potențial la interfața electrod/electrolit. Astfel, electrochimistul are posibilitatea de a găsi relația $\Delta E^{\neq} = f(\Delta\phi)$ și de a identifica etapele procesului fără a modifica natura sistemului aflat în studiu.

În afara diverselor etape chimice, cinetica de electrod trebuie să cuprindă și aprecieri asupra transportului de masă spre și dinspre electrod, electrosorbția tuturor componentelor etc. Mai mult, din cauza sarcinii lor electrice, ionii se vor repartiza neuniform în faza superficială și în cea de volum. Acest lucru este cu deosebire evident în zona adiacentă electrodului, unde se formează stratul dublu electric care influențează puternic comportamentul întregului sistem electrochimic.

Concret, investigarea unui proces de electrod are ca obiectiv determinarea următorilor parametri:

- ordinul de reacție n_j în raport cu specia j;
- constanta de viteză de reacție k_i respectiv $k_{0,i}$ pentru condiții standard;
- coeficientul de simetrie β (transfer monoelectronic), respectiv coeficientul de transfer α (transfer polielectronic);
- numărul stoechiometric ν;
- densitatea de curent de schimb, i_0;
- fracția de acoperire θ și energetica fenomenului de electrosorbție.

Pentru o reducere electrochimică de forma:

$$n_A A + n_B B + \ldots + n_i I + ze^- \rightleftharpoons n_m M + n_n N + \ldots + n_j J \qquad (3.XC)$$

expresia vitezei de reacție este:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{i}{z\mathcal{F}} = \vec{k}\Pi a_i^{n_i} - \overleftarrow{k}\Pi a_j^{n_j}, \qquad (3.154)$$

unde a_i și a_j sînt activitățile reactanților și produșilor.

Constantele de viteză directă, respectiv inversă, $\vec{k}$ și $\overleftarrow{k}$ sînt:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \exp\left[-\frac{\mathcal{F}\Sigma(n_i z_i)}{RT}\varphi_1\right] \exp\left[\frac{-\vec{\alpha} z \mathcal{F}}{RT}(\varphi_M - \varphi_1)\right] \qquad (3.155)$$

și

$$\overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 \exp\left[-\frac{\mathcal{F}\Sigma(n_i z_i)}{RT}\varphi_1\right] \exp\left[\frac{\overleftarrow{\alpha} z \mathcal{F}}{RT}(\varphi_M - \varphi_1)\right], \qquad (3.156)$$

unde termenii din parantezele secunde conțin corecțiile pentru efectul stratului dublu, z_i și z_j sarcinile speciilor i și respectiv j, iar Φ_1, potențialul la *PHE*, în raport cu faza de volum a soluției.

Ecuațiile (3.155) și (3.156) nu iau în considerare electrosorbția în general și electrosorbția specifică în particular, care pot produce modificări considerabile ale structurii stratului dublu și implicit ale vitezei de reacție.

Introducînd presupunerea simplificatoare că sistemul este lipsit de efecte de strat dublu, se ajunge la ecuația Butler-Volmer:

$$i = i_0\left[\exp\left(\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\right] \qquad (3.108)$$

Ecuația Butler — Volmer este corectă numai dacă i_0 este constantă, ceea ce se realizează în soluții avînd tării ionice ridicate (> 2M) și dacă nu sînt implicați ioni complecși, iar potențialul electrodului nu coincide cu potențialul încărcării nule (*PIN*).

Ecuația Butler — Volmer oferă posibilitatea calculării ordinului de reacție, a coeficientului de transfer, a energiei de activare, a densității de curent de schimb ș.a., dar nu exprimă nici o informație referitoare la mărimile caracteristice stării nestaționare.

Pentru studiul cinetic al reacțiilor de electrod se utilizează metode electrochimice și metode fizico-chimice. Dintre cele electrochimice, o extindere mai mare se va acorda metodei polarografice convenționale, nu atît pentru valoarea ei, relativ modestă în arsenalul tehnicilor electrochimice, ci mai degrabă pentru că oferă calea introducerii și înțelegerii unor mărimi esențiale pentru electrochimia aplicată, cum sînt supratensiunea de difuzie (transport) curentul limită etc.

3.7.2 PROCEDEE DE PURIFICARE

Acuratețea rezultatelor într-un studiu cinetic este condiționată de puritatea sistemului electrochimic (electrozi, electrolit, celulă). Pentru a ilustra importanța purității sistemelor investigate este suficient să amintim că

un monostrat, alcătuit din $10^{12} - 10^{15}$ molecule/cm^2 de suprafață reală este decelabil prin mijloacele actuale de investigare.

Concentrații ceva mai mari de impurități se admit numai la cercetările efectuate cu electrod de Hg, picător sau nu, a cărui suprafață se regenerează continuu, sau la electrochimia în strat subțire.

Metodele primare de purificare sînt : distilarea fracționată, recristalizarea, extracția etc.

Aceste metode sînt pe larg folosite, fiind apoi urmate de o preelectroliză (10—1000 h) la potențial controlat, mai anodic sau mai catodic decît cel corespunzător potențialului maxim la care se va face studiul cinetic. În acest fel se realizează extragerea impurităților reductibile sau oxidabile pînă la concentrații reziduale de 10^{-5} mol/l. Neelectroliții se îndepărtează prin adsorbția pe cărbune activ, fiert în prealabil 6 luni (!) în aparatul Soxhlet cu HCl conc. și spălat apoi cu apă demineralizată pînă la liber de Cl^-. Timpul de preelectroliză se calculează conform teoriei lui B o c k r i s și C o n w a y (J. Sci. Instr., **25**, 283, 1948).

Alegerea electrodului pentru preelectroliză este o problemă dificilă, deoarece s-a constatat că pînă și utilizarea anodului de Pt induce efecte electrocatalitice parazite, din cauza dizolvării acesteia. Acolo unde este posibil, se recurge la două tipuri de electrozi diferiți. Trebuie să se menționeze că foarte mulți cercetători au obținut date contradictorii pentru procese identice deși s-au luat măsuri pentru o temeinică purificare.

3.7.3. CLASIFICAREA METODELOR ELECTROCHIMICE

Studiul cineticii de electrod recurge la scoaterea din echilibru a interfeței electrod/electrolit prin una din următoarele căi :

— potențiostatic, cînd se perturbă potențialul într-o formă constantă și se urmărește răspunsul sistemului sub formă de curent (cronoamperometrie), sarcină (cronoculometrie) sau impedanță ;

— galvanostatic, cînd se perturbă curentul și se urmărește răspunsul de potențial (cronopotențiometrie) și cantitatea de electricitate ;

— culostatic, cînd prin interfață se trece o cantitate constantă de electricitate și se urmărește curentul sau/și potențialul (tab. 3.5).

Metodele de investigare se pot clasifica și în metode de stare staționară și nestaționară (de tranziție).

Tabelul 3.5

Metode de studiu a proceselor de electrod

Nr. crt.	Variabilă perturbată	Denumire	Variabilă urmărită	Denumire
1	Potențial	Potențioastatică (polarografie voltametrie*)	a) Curent	Cronogalvanometrie (Cronoamperometrie)
			b) Sarcină	Cronoculometrie
2	Curent	Galvanostatică	Potențial	Cronopotențiometrie
3	Sarcină	Culostatică	a) Potențial	Cronopotențiometrie
			b) Curent	Cronogalvanometrie

* În paranteză se dau denumirile echivalente.

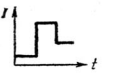
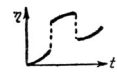
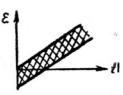
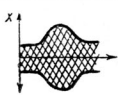
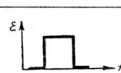
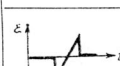
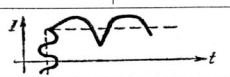
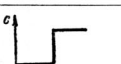
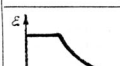
Metodele de stare staționară impun constanța în timp a fluxului de sarcină, a proceselor chimice cuplate, a structurii electrodului și a zonelor adiacente acestuia. Deoarece, deziderateie de mai sus nu sînt satisfăcute decît foarte rar se recurge la metodele de stare nestaționară. Azi, se cunosc peste 100 de metode de stare staționară și nestaționară. din care cele mai importante sînt redate în tabelul 3.6.

Tabelul 3.6

Metode electrochimice de investigare a cineticii de electrod

Nr. crt.	Metoda	Variabila controlată	Variabila urmărită	k_{max} (cm · · s^{-1})	Observații
1	2	3	4	5	6
A. 1	STARE STAȚIONARĂ Potențiostatică directă			10^{-2}	Instrumentație relativ simplă. Se baleiază suficient de încet pentru a nu genera stări tranzitorii
2	Galvanostatică directă			10^{-2}	Idem. Reproductibilitatea suprafețelor critică.
3	Galvanostatică indirectă			10^{-2}	Idem. Prin întrerupere se poate identifica IR fără Luggin.
B. 4	STARE NESTAȚIONARĂ Salt unic de potențial			10°	Căderea IR între ES și ER trebuie să fie unică. Necesită corecții pentru încărcarea stratului dublu
5	Salt dublu de potențial			10°	Se pot studia procese avînd intermediari cu viață scurtă.
6	Variație rectangulară periodică			10°	Tratarea teoretică dificilă. Se pot studia reacții paralele.
7	Voltametrie ciclică			10^{-1}	Tratarea teoretică dificilă. Se obțin informații prețioase cu intermediari numeroși.
8	Impuls unic de curent			10°	Instrumentație simplă. Necesită corecții.

Tabelul 3.6 (Continuare)

1	2	3	4	5	6
9	Impuls dublu de curent			10^1	Instrumentație complexă Primul puls aduce sistemul la $d\varepsilon/dt=0$; la al doilea puls. Se face măsurătoarea.
10	Măsurarea impedanței la potențialul reversibil			10^1	Instrumentație medie. Se pot atinge frecvențe de 10 Hz.
11	Măsurare de impedanță în c.a. cu rampă de c.c.			10^0	Analiza teoretică dificilă. Permite obținerea de informații cu privire la variația electrosorbției în stratul dublu
12	Reflectometrie intermitentă			10^1	10 Hz. Necesită celule electrochimice pretențioase.
13	Redresare și distorsionare faradaică			10^1	Necesită echipament foarte sofisticat.
14	Salt de presiune			10^0	Se pot studia reacții foarte rapide la conductibilități foarte mici.
15	Perturbare de concentrație			10^{-1}	Idem

3.7.4. METODE DE STARE STAȚIONARĂ DIRECTE ȘI INDIRECTE

Cronologic, metodele directe au fost cele dintîi utilizate pentru cercetarea cineticii proceselor de electrod. Ele au la bază perturbarea controlată a sistemului (interfeței), suficient de lentă pentru ca sistemul să se afle mereu în echilibru și urmărirea răspunsului într-o altă variabilă. Principalele metode, denumite după variabila perturbată, sînt următoarele:

— potențiostatică;
— galvano—(ampero)-statică;
— culostatică.

Alegerea metodei folosite depinde de o serie de factori, cum sînt tipul funcției $\eta = f(I)$, natura procesului studiat, dotarea laboratorului etc.

Indiferent de metodă, se recurge la celula cu trei electrozi, legați în două circuite separate (v. fig. 3.9).

Atunci cînd se lucrează la curenți suficient de mici pentru ca să se păstreze caracterul reversibil al electrodului de referință și cu electroliți buni conductori pentru a se neglija căderea ohmică dintre electrozi, electrodul de referință poate deveni electrod auxiliar sau contra electrod (CE).

Pentru a elimina influența distanței Luggin—electrod de studiat, unii autori recomandă repetarea măsurătorii pentru cîteva distanțe și extrapolare la zero.

În anumite situații, controlul difuziv asupra procesului studiat este indezirabil și pentru diminuarea lui, în montajele clasice, se recurge la convecția forțată sau la facilitatea convecției naturale. O cale mai nouă este electrochimia în strat subțire sau microelectrochimia, care constă în poziționarea ES și CE la distanțe de ordinul micronilor; în acest fel, volumul global de electrolit folosit este de $10^{-5}-10^{-6}$ l. Poziția electrodului de referință diferă de cea din celula electrochimică obișnuită, din cauza impedimentelor geometrice, precum și a celor hidrodinamice. Metoda permite abordarea soluțiilor cu un conținut mai ridicat de impurități, iar baza teoretică a voltametriei liniare în strat subțire este mai simplă decît cea a polarografiei convenționale și se utilizează cu bune rezultate în procese complexe, avînd un mare grad de ireversibilitate.

În soluțiile în care căderea ohmică este mai mare sau o capilară Luggin este indezirabilă din motive hidrodinamice, se recurge la metoda indirectă, a întreruperii periodice a curentului, pentru identificarea și compensarea electronică a căderii ohmice. Aceasta presupune un control galvanostatic al procesului.

Principiul constă în trecerea prin celulă, într-un interval de timp destul de lung, a unui curent constant, pînă la instalarea stării staționare, după care el se întrerupe, măsurîndu-se permanent potențialul. La întreruperea curentului, căderea ohmică dispare practic, instantaneu ($\sim 10^{-12}$ s), în timp ce polarizările datorate supratensiunilor de activare și de transport se mențin timp îndelungat. Un osciloscop, cu răspuns rapid, permite vizualizarea componentelor supratensiunii, iar un compensator electronic adaugă automat un potențial ce compensează căderea IR de pe celulă; astfel de compensatoare se construiesc curent și se pot comercializa în diverse variante (fig. 3.28). Întreruperea se poate face o singură dată sau, de preferință repetat, pentru ajustarea continuă a compensării. Variația supratensiunii, după întrerupere, depinde de timp, după relația:

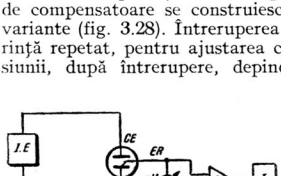


Fig. 3.28. Montaj utilizat în metoda întreruperii:
A — amplificator; *I* — înregistrator; *I.E.* — întrerupător electric; *G* — galvanostat.

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0 = \frac{\nu RT}{\alpha z \mathcal{F}} \ln (Gt), \qquad (3.158)$$

unde η_0 este supratensiunea în momentul întreruperii, $G = \frac{i}{C} \frac{\alpha}{\nu} \frac{z\mathcal{F}}{RT}$, t — timpul, i — densitatea de curent în momentul ce precede întreruperea de curent, iar C — capacitatea stratului dublu (fig. 3.29).

Metoda nu se poate aplica electrozilor poroși din cauza neuniformității densității de curent de pe suprafața lor.

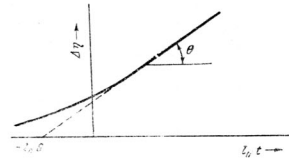


Fig. 3.29. Informațiile oferite de metoda întreruperii.

3.7.5 METODE DE STARE NESTAȚIONARĂ. EFECTUL ÎNCĂRCĂRII STRATULUI DUBLU

În condiții de stare nestațională o fracțiune însemnată a curentului măsurat de ampermetru se datorează încărcării straturilor duble de la cei doi electrozi și mai mulți autori au calculat intensitatea acestui curent, nefaradaic $I_{n\mathcal{F}}$, cu egalitatea:

$$I_{n\mathcal{F}} = C\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}t} \tag{3.159}$$

și au scăzut-o din valoarea globală a intensității de curent, deși D e l a h a y a arătat că o asemenea aditivitate nu există.

3.7.5.1 METODE DE PERTURBARE A POTENȚIALULUI

3.7.5.1.1 CRONOGALVANOMETRIE (CRONOAMPEROMETRIE)

Dacă deplasarea potențialului s-ar face instantaneu, prin celulă ar trebui să treacă un curent infinit, datorită încărcării stratului dublu. De fapt, curentul este limitat din cauza timpului finit ce-l necesită potențiostatul pentru deplasarea potențialului (fig. 3.30). Răspunsul de curent și dependența curentului de timp, după o perturbație de potențial, au fost stabilite pentru cazul difuziei la electrozi plani. Densitatea de curent în timpul tranziției este dată de ecuația:

$$i = i_0\left[\exp\left(-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\eta\right) - \exp\left(\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\right]A(t) \tag{3.160}$$

unde

$$A(t) = \exp(\lambda^2 t)\,\mathrm{erfc}\,(\lambda t^{\frac{1}{2}}), \tag{3.161}$$

iar

$$\lambda = \frac{i_0}{z\mathcal{F}}\left[\frac{1}{c_0 D_0^{1/2}}\exp\left(-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\eta\right) + \frac{1}{c_R D_R^{1/2}}\exp\left(\frac{\overleftarrow{\alpha}\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\right] \tag{3.162}$$

Dar, la reacții rapide, dependența lui i de t nu se mai respectă în felul exprimat de relația (3.160) din cauza comportamentului neliniar al stratului dublu.

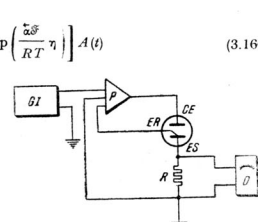


Fig. 3.30. Montaj pentru metoda saltului de potențial în varianta cronogalvanometrică:
GI — generator de impusuri; *P* — potențiostat; *R* — rezistență; *O* — oscilograf.

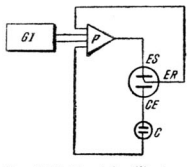


Fig. 3.31. Montaj utilizat pentru metoda saltului de potențial în varianta cronoculometrică:
P — potențiostat, *GI* — generator de impusuri, *C* — culometru.

După o perturbare de potențial, răspunsul sistemului se poate urmări și în funcție de cantitate de electricitate, cu ajutorul unui circuit electronic integrator. Ecuația care dă cantitatea de electricitate ce traversează celula, după aplicarea impulsului, în funcție de timp, este următoarea:

$$Q = \frac{b}{\lambda^2}\left[\exp(\lambda^2 t)\,\mathrm{erfc}(\lambda t^{1/2}) + 2\lambda\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} - 1\right], \qquad (3.163)$$

unde:

$$b = z\mathcal{F}(\vec{k}_0)c_0\exp\left[-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}(\varepsilon-\varepsilon_0)\right], \qquad (3.164)$$

iar

$$\lambda = k_0\left\{\frac{1}{D_0^{1/2}}\exp\left[-\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}(\varepsilon-\varepsilon_0)\right] + \frac{1}{D_R^{1/2}}\exp\left[\frac{\vec{\alpha}\mathcal{F}}{RT}(\varepsilon-\varepsilon_0)\right]\right\}; \qquad (3.165)$$

pentru valori mari ale lui t se poate scrie ecuația simplificată:

$$Q = \frac{2b}{\lambda}\left(\frac{t}{\pi}\right)^{1/2} - \frac{b}{\lambda^2}. \qquad (3.166)$$

Montajul folosit este schematizat în figura 3.31.

3.7.5.1.3 SALTUL DE TENSIUNE ÎNTRE ES ȘI CE

V i e l s t i c h și D e l a h a y au descris o metodă mai simplă, constînd în aplicarea unui salt de tensiune de circa 5 mV unei celule alcătuite dintr-un *ES* aflat inițial în echilibru și un contraelectrod avînd aria mult mai mare decît *ES*; în aceste condiții se poate presupune că întreg saltul de tensiune se aplică ES. Ca răspuns, se urmărește $I = f(t)$ pe ecranul unui osciloscop. Ecuația care descrie variație temporală a densității de curent este:

$$i = -\Delta V\left(\Omega + \frac{RT}{z\mathcal{F}i_0}\right)^{-1}\exp(\lambda^2 t)\,\mathrm{erfc}\,(\lambda\sqrt{t}), \qquad (3.167)$$

unde

$$\lambda = \left[z\mathcal{F}\left(\frac{1}{i_0} + \frac{z\mathcal{F}}{RT}\Omega\right)\right]^{-1}\left(\frac{1}{c_0 D_0^{1/2}} + \frac{1}{c_R D_R^{1/2}}\right); \qquad (3.168)$$

$\Delta V = \eta - i\Omega$, iar Ω este rezistența totală a celulei multiplicată cu suprafața electrodului.

3.7.5.1.4 VOLTAMETRIE LINIARĂ ȘI CICLICĂ

Conform acestei metode, se efectuează un baleiaj de potențial cu o viteză constantă, între cele două limite, fie într-un singur sens (voltametrie liniară) fie în ambele sensuri (voltametrie ciclică). Metoda este considerată în general,

semicantitativă, din cauza nereproductibilității suprafeței, dar de exemplu, la electrodepunerea și dizolvarea Zn și Pb pe electrozi din metalele respective, în soluții acide, se obține o foarte bună reproductibilitate a maximelor voltametrice.

Pe această cale, s-a putut identifica și o formă de plumb electrolitic pe care nu există supratensiune a hidrogenului, iar modificarea vitezei de baleiaj permite determinarea cantității de ioni electrosorbiți înainte de inițierea baleiajului. Voltametria, ciclică sau liniară, posedă proprietăți încă insuficient exploatate și, în unele cazuri, poate deveni o metodă de investigație cantitativă.

3.7.5.1.5 VOLTAMETRIE CU ELECTROD PICATOR DE MERCUR. POLAROGRAFIA

Polarografia reprezintă cea mai veche metodă de analiză în stare nestaționară. Pentru elaborarea ei, lui Heyrovskyi s-a decernat premiul Nobel pentru chimie în 1959. În varianta propusă de acesta, baleiajul de potențial liniar se aplică pe un electrod picător de mercur și curentul ce traversează celula variază brusc la descărcarea, rînd pe rînd, a speciilor susceptibile de transfer de sarcină, existente în soluție. Metoda, deși interesantă, este puternic afectată de apariția periodică a maximelor polarografice, a căror origine nu se cunoaște nici azi cu exactitate.

Pentru înlăturarea acestui impediment și pentru a o perfecționa, polarografia a suferit multe modificări. Astfel, dacă măsurarea curentului se face o singură dată la un moment dat, bine ales, pe durata existenței picăturii, polarograma devine liberă de maximele supărătoare; în această variantă (neconvențională), metoda se numește polarografie diferențială de impuls. O serie de alte îmbunătățiri aduse metodei i-au mărit sensibilitatea, rezoluția și acuratețea.

3.7.5.1.5.1 Supratensiunea de concentrație

S-a observat că atunci cînd transportul de specie reactantă nu este capabil să întrețină reacția de transfer de sarcină, potențialul $\Delta\Phi$ măsurat se abate de la valoarea de echilibru $\Delta\Phi$, corespunzătoare condiției $i = 0$. Dacă procesul este constituit de reducerea catodică:

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M, \tag{2.I}$$

potențialul se abate spre valori mai negative decît potențialul de echilibru, chiar dacă densitatea de curent de schimb i_0 este foarte ridicată. Fenomenului i se poate da o explicație relativ simplă. Presupunînd că transferul de sarcină are loc în condiții de echilibru ($i = 0$) potențialul $\Delta\Phi$ de la interfață, poate fi exprimat cu ecuația lui Nernst:

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg c^v. \tag{3.169}$$

Dar atunci cînd densitatea de curent este diferită de zero ($i \neq 0$), în ecuația lui Nernst concentrația de volum c^v trebuie înlocuită cu valoarea de la interfață c^s, care este inferioară lui c^v, din cauza limitării datorate difuziei; deci:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg c^s. \tag{3.170}$$

Diferența $\Delta\Phi - \Delta\Phi_e = \eta_{ic}$ rezultă din diferența dintre concentrația de volum și cea de la interfață și de aceea poartă numele de supratensiune de concentrație. Ea este diferită de supratensiunea datorată activării procesului de transfer, despre care s-a vorbit și care se va simboliza de aici înainte prin η_a. Se poate deci scrie:

$$\eta_{ic} = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{c^s}{c^v}. \tag{3.171}$$

Deoarece în reacțiile catodice întotdeauna $c^s < c^v$, supratensiunea de concentrație are semn negativ, și se adaugă supratensiunii de activare, în deplasarea potențialului de electrod de la valoarea de echilibru spre potențiale mai negative; aceasta este situația cea mai des întîlnită în practică. Rareori se poate considera $\eta_a = 0$ sau $\eta_c = 0$ și de cele mai multe ori reacția de electrod este controlată (cinetic) simultan de transferul de sarcină și de difuzia speciilor reactante către interfață, cînd valoarea globală η a supratensiunii este:

$$\eta = \eta_a + \eta_c = \Delta\Phi - \Delta\Phi_e. \tag{3.172}$$

Aici trebuie să se reamintească faptul că η_a, așa cum este exprimată de ecuația Butler – Volmer (5.203) conține termeni de concentrație în valoarea densității de curent de schimb i_0. Evident, aceste concentrații se referă la valoarea corespunzătoare la *PHE* (deci c_j^v) și nicidecum la cea de volum c_f^v. În cazul particular al satisfacerii condițiilor: $\Delta_{PHE,S}\Phi = 0$ și $\eta_c = 0$, concentrația la *PHE* se poate exprima prin valoarea de volum.

Diferenței dintre concentrația de volum și cea de la interfață îi corespunde un gradient de concentrație de la interfață la volumul soluției. Or, (pentru reacția de transfer de sarcină interesează gradientul de concentrație de la interfață, deoarece el este determinant în fixarea fluxului de difuzie J_D. Chiar și în prezența convecției cu o scurgere laminară a electrolitului, transportul către electrod în stratul adiacent la interfață, considerat imobil, se face prin difuzie, fluxul fiind determinat de gradientul de concentrație $\left(\frac{\mathrm{d}o}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}$ din acest strat.

$$\frac{i}{z\mathfrak{F}} = J_D = -D\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}. \tag{3.173}$$

Dacă se consideră profilul de concentrație redat în figura 3.32, unde se distinge o zonă de variație liniară și alta în care concentrația tinde asimptotic spre valoarea c^v din volumul soluției, în egalitatea (3.173) se poate face substituția:

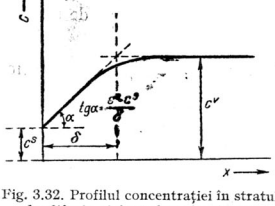


Fig. 3.32. Profilul concentrației în stratul de difuzie și în volumul soluției.

$$\frac{c_v - c_s}{\delta} = \left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} \tag{3.174}$$

și se obține ecuația:

$$\frac{i}{z\mathfrak{F}} = -D\frac{c^a - c^s}{\delta}, \tag{3.175}$$

unde δ este grosimea stratului de difuzie, paralel cu interfața, în care are loc difuzia speciilor reactante spre electrod. Noțiunea de strat de difuzie a fost

introdusă pentru a ocoli forma complicată pe care ar trebui s-o aibă fluxul, în tratarea hidrodinamică riguroasă a variației în spațiu a concentrației la interfață. În realitate, dacă profilul concentrației nu este stabilizat printr-o convecție forțată (agitarea mecanică a soluției), grosimea stratului de difuzie variază cu timpul, pînă în momentul în care convecția naturală intervine și stabilizează profilul de concentrație. În cazul agitării, transportul convectiv al speciilor spre electrod și de la electrod înspre volumul soluției este mult mai rapid decît în convecția naturală și grosimea δ este mult mai redusă. Deoarece δ este un parametru aproximativ și o proprietate simplificatoare, este dificilă evaluarea sa numerică pe baza vreunei teorii fundamentale. Totuși, se acceptă ca reală valoarea de ~0,05 cm în soluții neagitate; altfel, în regim de agitare, δ depinde de gradul de agitare (număr de ture/min), fără a se putea depăși o valoarea minimă de ordinul a 10^{-3} cm. Tabelul 3.7 cuprinde cîteva valori numerice pentru reacția de reducere $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$, într-o soluție de KI_3 avînd concentrația de $6{,}6 \cdot 10^{-4} M$; coeficientul de difuzie $D_{I_3^-} = 1{,}14 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

Tabelul 3.7

Densități de curent limită și grosimi ale stratului de difuzie corespunzătoare (electrod rotitor în formă de disc)

Electrod	i_l(μA/cm²)	δ(cm)
în repaus	28,9	0,05
50 ture/min	134,1	0,011
240 ture/min	292,1	0,005

3.7.5.1.5. DENSITATEA DE CURENT LIMITĂ

În cursul unei reacții de reducere la interfața metal/electrolit, echilibrul dintre fluxul de transfer de sarcină și fluxul de transport reclamă egalitatea

$$\frac{i}{z\mathcal{F}} = -D\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = -D\frac{c^v - c^s}{\delta}. \tag{3.176}$$

Evident, gradientul de concentrație are valoarea maximă în planul $c^s = 0$ (fig. 3.32). Introducînd limita $c^s = 0$ în ultima egalitate, avem:

$$\lim_{cs \to 0}\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = \frac{c^v}{\delta}. \tag{3.177}$$

Gradientul de concentrație maxim corespunde unei densități de curent limită sau maxime, notat i_l, care valorează

$$i_l = -\frac{D\,z\,\mathcal{F}}{\delta}\,c^v. \tag{3.178}$$

Reacția nu se poate desfășura mai repede decît i_l deoarece transportul în volumul electrolitului nu poate furniza mai multă specie reactivă pentru procesul de transfer.

Noțiunea de curent limită este de mare importanță practică. În tabelul 3.8 sînt redate va-

Tabelul 3.8

Densități de curent limită ale unor reacții electromotrice active din cîteva pile de combustie

Pila	i_l(A/cm²)
Propan-aer	0,6
Hidrogen-oxigen	0,8
Hidrogen-aer	0,13
Hidrazină-oxigen	0,64

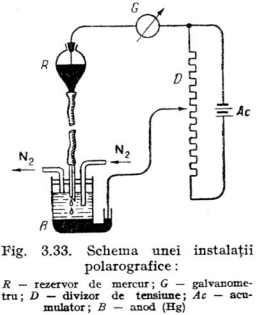


Fig. 3.33. Schema unei instalații polarografice:
R — rezervor de mercur; *G* — galvanometru; *D* — divizor de tensiune; *Ac* — acumulator; *B* — anod (Hg)

lorile densității de curent limită ale unor generatori de energie electrică.

Proporționalitatea dintre i_l și c^v constituie baza polarografiei, o metodă electroanalitică de importanță considerabilă, introdusă de Heyrovsky. Partea esențială a instalației este constituită de electrodul picător de mercur, alcătuit dintr-o capilară de sticlă, prin care se scurge mercurul dintr-un rezervor *R*, cu viteza de o picătură la cîteva secunde (fig. 3.33). Soluția de analizat se diluează într-un mare exces (~ 1*M*) de electrolit indiferent, (KNO_3, KCl, NH_4NO_3 etc.) ai cărui ioni nu participă la transferul de sarcină, numit electrolit de bază sau fond electrolitic; specia studiată se găsește într-o concentrație de $10^{-3} - 10^{-4}$ *M*.

În acest mod se asigură transportul curentului prin migrația ionilor electrolitului indiferent, în timp ce transportul speciei reactive se efectuează prin difuzie pură. Între electrodul picător de mercur, puternic polarizabil și electrodul *B* constituit din mercur, avînd suprafața considerabil mai mare decît a picăturii și deci practic nepolarizabil, se creează o diferență de potențial, cu ajutorul divizorului de tensiune *D*. Ca răspuns, prin interfața picătură de mercur/soluție se scurge un curent avînd intensități de ordinul $10^{-8} - 10^{-9}$ A, înregistrat de galvanometrul *G*. Atmosfera din vasul de electroliză se păstrează inertă prin barbotarea unui gaz inert (de exemplu azot). Datorită evoluției în timp a picăturii de mercur, suprafața ei variază între secțiunea capilarei ($t = 0$) trecînd printr-o valoare maximă și ajunge să se anuleze în momentul desprinderii picăturii. O fluctuație analoagă va înregistra și curentul instantaneu, dar valoarea lui medie este o funcție unică de diferența de potențial de la interfață și, deci, și de cea creată în toată instalația cu divizorul de tensiune.

La electrodul picător de Hg potențialul electrodului este modificat liniar cu timpul, iar atunci cînd sînt atinse diversele potențiale reversibile de electrod pentru speciile ionice din soluție, curentul înregistrează salturi bruște (fig. 3.34). Pentru ionul simplu metalic din soluție specia redusă R este atomul metalic în soluție de Hg (amalgam diluat), astfel că potențialele reversibile nu sînt cele caracteristice metalelor pure.

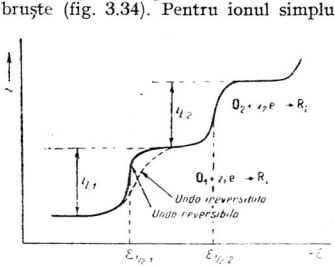


Fig. 3.34. Curba *i*-ε obținută la analiza polarografică (Polarogramă).

La metalele aflate înaintea Hg în seria potențialelor electrochimice, potențialele sînt mai nobile din cauza scăderii entalpiei libere a metalului după dizolvarea ca amalgam în Hg. De exemplu potențialul de electrod al electrodului Na^+/Na, Hg este cu ~1 Volt mai pozitiv decît cel al electrodului Na^+/Na, avînd aceeași activitate a ionilor Na^+ în soluție apoasă.

O dată potențialul catodic al reacției $O + Ze \rightarrow R$ depășit, curentul catodic al reacției crește pînă la valoarea limită i_l, determinată de viteza de difuzie maximă a speciei O. S-a menționat că directa proporționalitate dintre i_l și concentrația de volum a speciei O, conferă metodei valoarea analitică cantitativă; potențialul de semiundă este caracteristic speciei care se reduce. Dacă la potențiale mai ridicate este posibilă reducerea și a altor specii prezente în soluție, pe curbele curent-potențial catodic vor apare noi salturi pe verticală, curenții de difuzie limită și potențialele de semiundă fiind mărimi caracteristice concentrațiilor și respectiv naturii electrochimice a acestor specii (fig. 3.34).

Din cauza caracterului seminobil al mercurului, nu se pot studia pe electrodul picător de mercur reacțiile de oxidare a multor substanțe.

În aceste cazuri se poate recurge la electrodul rotitor de platină (v. secț. următoare). Dimpotrivă, reacțiile de reducere se pot studia cu mai multă ușurință, limitările fiind mai puține.

Dacă reducerea pe electrodul de mercur este reversibilă, relația dintre potențial și curent poate fi dedusă în felul următor:

Să exprimăm densitatea de curent de difuzie i corespunzătoare reducerii speciei $O(O + e^- \rightarrow R)$, folosind ecuația (3.175):

$$i = k_O (c_O^v - c_O^s), \tag{3.179}$$

unde:

$$k_O = -\frac{z\mathcal{F} D_O}{\delta} \tag{3.180}$$

În condiții limită, deoarece $c_O^s = 0$, putem scrie:

$$i_l = k_O c_O^v. \tag{13.181}$$

Din ecuațiile (3.179) și (3.181) se mai obține:

$$c_O^v = \frac{i_l - i}{k_O}. \tag{i3.182}$$

O dată produșii de reacție R formați, ei difuzează fie în electrodul de mercur (R este un metal) sau spre volumul soluției (R este o specie moleculară neutră) și vor determina o densitate de curent propoționlală cu concentrația superficială a speciei R, c_R^S, deoarece la începutul reducerii $c_R^v = 0$:

$$i = k_R c_R^s, \tag{3.183}$$

de unde:

$$c_R^s = \frac{i}{k_R}. \tag{3.183 a}$$

Considerînd reacția la echilibru, aplicînd ecuația lui Nernst și trecînd la potențialele raportate la EHN, se obține:

$$\varepsilon_{O/R} = \varepsilon_{O/R}^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{(i_l - i) k_O}{i / k_R} + f = \tag{3.184}$$

$$= \varepsilon_{O/R}^0 + A + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{i_l - i}{i}, \tag{3.185}$$

unde f este un termen ce conține factorii de activitate referitori la speciile O și respectiv R și este constant în condiții de concentrație (forță ionică) și temperatură date, iar $A = f + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{k_R}{k_O}$, de asemenea o mărime constantă în condițiile menționate.

Cînd $i = \frac{1}{2} i_l$ argumentul logaritmului devine unitar și

$$\varepsilon_{O/R} = \overset{0}{\varepsilon}_{O/R} + A = \varepsilon_{1/2}. \tag{3.186}$$

$\varepsilon_{1/2}$ se numește potențial de semiundă, deoarece corespunde semiînălțimii undei polarografice (v. fig. 3.34). El mai corespunde și punctului de inflexiune de pe curba ε-i, unde a doua derivată a funcției $\varepsilon = \varepsilon(i)$ se anulează. Tabelul 3.9 conține valorile cîtorva potențiale de semiundă, raportate la *ECS*, în soluții de bază conținînd hidroxid de tetraetilamoniu (utilizat în special la analiza ionilor alcalini) și amestecul de amoniac + clorură de amoniu. Din cauza variației cu natura soluției de bază și a interferențelor datorate formării amalgamului și altor factori, valoarea lui $\varepsilon_{1/2}$ ca parametru ce ar permite identificarea calitativă a unei specii ionice date este în general îndoielnică.

Se vede (ecuația 3.185) că reprezentînd ε în funcție de $\lg \frac{i_l - i}{i}$ se obține o dreaptă, din a cărei pantă se poate calcula numărul z al electronilor transferați în reacția de reducere; acordul sau dezacordul cu experiența oferă indicații asupra caracterului reversibil, respectiv ireversibil al reacției. Caracterul „reversibil" al reacției trebuie înțeles în sens cantitativ, el depinzînd de mărimea densității de curent de schimb, deoarece, în ultimă analiză, orice reacție este ireversibilă dacă valoarea densității de curent nete i depășește de 3 ori valoarea densității de curent de schimb i_0.

Tabelul 3.9

Valorile potențialelor de semiundă ale unor ioni metalici, raportate ECS

Fond electrolitic	M^{z+}	$\frac{\varepsilon_1}{2}$ (*V/EGS*)
Hidroxid de tetraetilamoniu	Li^+	−2,31
	Mg^{2+}	−2,30
	Ca^{2+}	−2,22
	Sr^{2+}	−2,11
	K^+	−2,10
	Na^+	−2,07
	Ba^{2+}	−1,92
	Cr^{2+}	−1,58
$NH_{3,aq} + NH_4Cl$	Mn^{2+}	−1,66
	Ga^{3+}	−1,60
	Fe^{2+}	−1,49
	Zn^{2+}	−1,35
	Co^{2+}	−1,29
	Ni^{2+}	−1,10
	Cd^{2+}	−0,81
	Cu^{2+}	−0,51
	Tl^+	−0,48

Alura curbelor polarografice înregistrate experimental cu electrodul picător de mercur la reacții controlate cinetic de difuzie, diferă de forma oarecum idealizată din figura 3.34, din cauza influenței periodice a curentului de încărcare nefaradaic al stratului dublu. Ea se produce la fiecare nouă picătură, pe măsură ce aceasta crește, știind că mărimea suprafeței picăturii cu timpul cauzează creșterea capacității stratului dublu, ceea ce necesită un curent crescător pentru a menține potențialul constant. Acest efect este absent la polarografia anodică cu electrod rotitor de Pt, cu excepția cazului cînd capacitatea stratului dublu depinde de potențialul de electrod.

În determinările cantitative cu electrodul picător de mercur, reînnoirea permanentă a suprafeței constituie un avantaj esențial, deoarece se elimină interferența nedorită a impurităților ce s-ar acumula pe suprafața electrodului. Forma sferică a picăturii impune unele corecții referitoare la variația suprafeței cu timpul. Presupunînd o viteză de scurgere v (grame/sec), masa picăturii la momentul t este:

$$vt = \frac{4\pi r^3}{3} d, \tag{3.187}$$

unde r este raza picăturii, iar d densitatea ei. Pentru suprafața s_t la același moment t, avem:

$$s_t = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi d} vt\right)^{2/3} \tag{3.188}$$

La 25°C, mai avem:

$$s_t = 0{,}8515(vt)^{2/3}. \tag{3.188, a}$$

Grosimea stratului de difuzie devine, așa cum a arătat I l k o v i č,

$$\delta = \left(\frac{3}{7} \pi D_0 t\right)^{1/2}. \tag{3.189}$$

Curentul limită i_l la momentul t, este dată de așa-numita ecuație a lui I l k o v i č:

$$i_l = i_{\text{lim}} = (7{,}082 \cdot 10^4) z v^{2/3} t^{1/6} D_O^{1/2} c_O^v. \tag{3.190}$$

Concentrația c_O^v se exprimă în moli/cm³.

Valoarea medie $\bar{i}_l$ a curentului limită, în cursul vieții τ a picăturii, este

$$\bar{i}_l = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau i_l \, dt = 6{,}07 \cdot 10^4 z v^{2/3} \tau^{1/6} D_O^1 c_O^v. \tag{3.191}$$

La viteză de scurgere constantă, curentul mediu apare independent de timp și reprezintă șase șeptimi din valoarea lui i_l.

În practică, în locul măsurării valorilor $\bar{i}$ și ε corespunzătoare, pentru a determina concentrația speciei O, se preferă măsurători relative, în care polarograma, aparținînd concentrației necunoscute se compară cu polarogramele unor standarde.

O altă cale de obținere a unor condiții de difuzie bine definite o constituie utilizarea electrodului în formă de disc rotitor (fixat cu material inert-teflon, pvc), introdus în tehnica electrochimică de L e v i c i . Metoda (fig. 3.35) permite folosirea unui electrod solid pentru măsurători analoage celor efectuate cu electrodul picător de mercur și constă dintr-un disc de metal rotitor în jurul centrului său, avînd una din fețe expusă către soluție. Datorită rotirii, soluția este pusă în mișcare, scurgîndu-se pe suprafața discului. Rezolvarea matematică a problemei difuziei convective, conduce la următoarea expresie a intensității de curent limită :

$$I_l = 0{,}62 z \mathcal{F} s D_O^{2/3} v^{1/6} \omega^{1/2} c_O^v. \qquad (3.192)$$

unde s este suprafața discului ; v — viscozitatea cinematică a soluției, iar ω viteza unghiulară a discului.

Se observă că termenul I_l este independent de timp ; pe lîngă aceasta, el este foarte stabil și poate fi ușor calculat. Un alt avantaj îl constituie faptul, deja menționat, că pe electrodul rotitor se pot studia atît reacții catodice cît și anodice, dacă metalul din care se confecționează este judicios ales. O altă realizare a școlii sovietice de electrochimie (F r u m k i n și L e v i c i) o constituie ansamblul disc rotitor-inel concentric, fixate pe același suport inert de masă plastică (fig. 3.36). Dacă pe discul rotitor se desfășoară o reacție de electrod oarecare, eventualele specii intermediare adsorbite pe disc, vor fi proiectate parțial pe inelul exterior. Polarizînd inelul la valori potrivite, este posibilă atragerea intermediarilor și înregistrarea lor sub formă de curent corespunzător reacției de electrod pe care ei o suferă pe electrodul inelar.

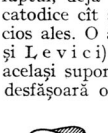


Fig. 3.35. Electrodul în formă de disc rotitor. Săgețile punctate indică fluxul lichidului produs de rotație.

Valoarea metodei constă în aceea că permite obținerea de informații relativ la radicalii prezenți pe suprafața electrodului, dacă ei sînt parțial și slab adsorbiți pe aceasta. Identificarea intermediarilor constituie o etapă importantă în determinările efectuate în vederea elucidării mecanismului de reacție.

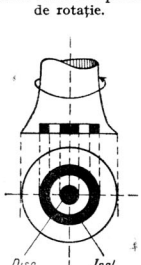


Fig. 3.36. Ansamblul disc-inel rotitor.

O replică ingenioasă a tehnicii disc-rotitor, o reprezintă celula de electroliză cu disc staționar aflat în contact cu un fluid (electrolit) uniform rotitor (EDSFR). Ea funcționează conform condițiilor impuse de teoria hidrodinamică a difuziei convective și prezintă avantajul simplității operației de înlocuire a discului-electrod.

Metoda regăsește $\alpha(\beta)$ și k_0 și permite determinarea coeficientului de difuzie al speciilor electroactive.

Atașarea inelului concentric exterior permite surprinderea unor intermediari.

3.7.5.2 METODE DE PERTURBARE A CURENTULUI

3.7.5.2.1 SALTUL UNIC DE CURENT

Metoda constă în aplicarea unui impuls unic rectangular de curent asupra unui electrod aflat în echilibru și urmărirea subsecventă a variației de supratensiune cu timpul:

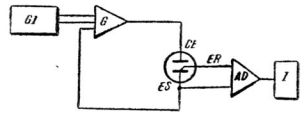


Fig. 3.37. Montaj folosit pentru metoda saltului unic sau dublu de curent.
GI — generator de impusuri; *G* — galvanostat; *AD* — amplificator diferențial cu impedanță de intrare mare; *I* — înregistrator.

$$\eta = -\frac{RT}{z\mathcal{F}}\left[\frac{1}{i_0} + \frac{2L}{z\mathcal{F}}\sqrt{\frac{t}{\pi}} - RT\left(\frac{L}{z\mathcal{F}}\right)^2 C\right] i, \tag{3.193}$$

unde

$L = \frac{1}{c_0 D_O^{1/2}} + \frac{1}{c_R D_R^{1/2}}$, iar C este capacitatea stratului dublu de echilibru.

Un montaj simplu, utilizabil pentru metoda saltului unic de curent este schematizat în figura 3.37.

3.7.5.2.2 SALTUL DUBLU DE CURENT

Principalul dezavantaj al metodei saltului unic de curent constă în faptul că în faza inițială a saltului, valoarea intensității de curent este afectată de încărcarea stratului dublu. De aceea, ea nu se pretează la studiul cineticii reacțiilor rapide. Neajunsul se soluționează prin metoda impulsului dublu de curent a cărei schemă de principiu este schițată tot în figura 3.37. Primul impuls servește la încărcarea stratului dublu, iar răspunsul se urmărește începînd cu al doilea impuls; dependența η — timp este tot de tip $\eta = f(\sqrt{t})$.

3.7.5.3 METODE DE PERTURBARE A CANTITĂȚII DE ELECTRICITATE

În această categorie de metode, se produce o perturbare a cantității de electricitate ce traversează celula și forma ecuației de relaxare este următoarea:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \tag{3.194}$$

unde $\tau = CRT/i_0 z\mathcal{F}$ este timpul de relaxare, iar η_0 — supratensiunea în momentul cînd se aplică perturbarea culombiană. Dacă timpul t este foarte scurt, capacitatea stratului dublu se calculează cu ecuația de bază $C = Q/\eta$. Valoarea ei se introduce în relația (3.194) și, cunoscînd τ, determinat oscilografic, se calculează i_0.

3.7.5.4.1 MĂSURĂTORI DE IMPEDANȚĂ

Aceste metode au apărut în cinetica electrochimică după 1970 și, în principiu, constau în urmărirea variației de impedanță a electrodului, a electrozilor sau a celulei, declanșată de o modificare bruscă a unui parametru care le influențează. Această metodă se pretează la studiul proceselor extrem de rapide, dar baza teoretică este încă insuficient de elaborată.

3.7.5.4.2 REDRESAREA FARADAICĂ ȘI DISTORSIONAREA SEMNALELOR PERIODICE

Metoda exploatează comportamentul de semiconductor al interfețelor și al proceselor de electrod ireversibile și au o bază teoretică destul de complexă. Pentru sisteme cu un anumit grad de ireversibilitate apare o anumită distorsionare a semnalului.

Din cele prezentate rezultă că actualmente se dispune de un arsenal bogat de metode electrochimice de cercetare a cineticii de electrod și marea varietate a metodelor reflectă diversitatea de comportament a interfețelor. Există multe metode, iar azi nu mai sînt necesare și altele, ci este necesară prelucrarea lor fundamentală și o mai corectă corelare cu fenomenul natural. Accentul interpretativ trebuie să cadă pe metodele nestaționare, singurele capabile să surprindă interfața în regimul dinamic, atît de important pentru tehnologie.

3.8 METODE FIZICO-CHIMICE DE CERCETARE A MECANISMULUI DE REACȚIE

Cercetarea „in situ" a interfeței electrod-soluție, unde se consumă reactanții sau iau naștere produșii de reacție și diverși intermediari, se poate efectua cu bune rezultate, printre altele și cu ajutorul unor metode optice și cu metoda rezonanței electronice de spin (*RES*) etc.

3.8.1 REFLEXIE TOTALĂ ATENUATĂ

Această tehnică se bazează pe trecerea unui fascicul de lumină printr-un electrod transparent astfel încît el să atingă interfața electrod-soluție dinspre electrod. Dacă unghiul de incidență al fasciculului de lumină depășește unghiul critic, lumina va fi total reflectată, dacă pe interfață sau în vecinătatea ei nu se găsesc specii absorbante optic. Considerații teoretice, întărite de constatări experimentale au condus la concluzia că fasciculul luminos pătrunde în faza de soluție o fracțiune de lungime de undă, chiar și atunci cînd unghiul de incidență depășește unghiul critic limită. Prin urmare coeficientul de reflexie este sensibil la speciile absorbante aflate în soluție pînă la distanțe care măsurate de la suprafața electrodului, depășesc stratul difuz în condiții obișnuite. Pentru a mări sensibilitatea globală față de speciile adsorbite pe electrod sau aflate în soluție, în veci-

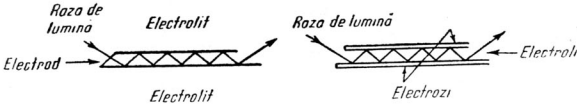


Fig. 3.38. Aranjamente optice pentru studierea prin reflexie a interfeței electrod-electrolit.

nătatea sa, se obișnuiește utilizarea unui aranjament care să permită un mare număr de reflexii (fig. 3.38).

S-a observat că metoda este mai sensibilă pentru molecule adsorbite avînd mase moleculare mai mari, dar substanțial mai puțin sensibilă decît la studiul interfețelor gaz-solid.

3.8.2 REFLEXIE EXTERNĂ

Reflexia sau difuzia externă s-a folosit cu succes la examinarea spectrelor IR ale speciilor adsorbite cum sînt hidrogenul atomic, etilena sau oxidul de carbon, la interfața metal-gaz. Dar, din cauza opacității apei și a majorității solvenților polari în domeniul infraroșu, tehnica reflexiei externe nu a fost folosită la studiul „in situ" a interfeței electrod-electrolit în lumină infraroșie. Recent (Koch și Scaife, 1966) tehnica a fost folosită la studiul „in situ" cu lumină vizibilă și ultravioletă (260 — — 660 mn) a unor electrozi metalici de Pt, Au și Ni aflați în contact cu o soluție de H_2SO_4; modificări substanțiale s-au observat la diverse potențiale, dar legătura lor cu proprietățile superficiale nu este tocmai clară.

3.8.3 TRANSMISIE DIRECTĂ

Electrozi transparenți la lumina vizibilă și ultravioletă sub incidență normală au fost folosiți pentru studierea intermediarilor și a produșilor de reacție. Electrozii constau dintr-un strat de oxid de Staniu (IV) depus pe sticlă și sînt stabili timp de aproximativ o zi în soluții avînd pH-ul cuprins între 1 și 10 și conținînd agenți oxidanți sau reducători blînzi; domeniul de potențial explorabil cu aceștia este ceva mai larg decît cel corespunzător electrodului de platină.

În contrast cu tehnica reflexiei interne, metoda prin transmisie este convenabilă pentru urmărirea variațiilor de concentrație de-a lungul unor distanțe mari de la suprafața electrodului și este adecvată pentru cercetarea proceselor chimice omogene care preced sau succed etapa eterogenă de transfer de sarcină.

Fie reacția de transfer de tipul:

$$R \rightarrow O + ze^- \qquad (3.XVI)$$

unde R și O reprezintă mereu speciile redusă și respectiv oxidată. Dacă O absoarbe lumina și este absent inițial, absorbanța A la densitatea de curent de difuzie limită este dată de ecuația:

$$A = 2\mu_0 c_R^v \left(D_R \frac{t}{\pi} \right)^{1/2}, \qquad (3.195)$$

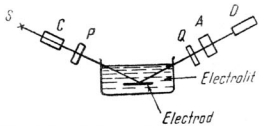


Fig. 3.39. Schema de principiu a unui elipsometru.

unde μ_0 este absorbția molară a speciei O. Dacă etapa chimică este cuplată cu una de transfer de sarcină, absorbanța deviază de la dependența liniară în funcție de $\sqrt{t}$. Construirea curbelor $A = f(t)$ se poate face folosind calculatoare electronice (computere). Folosindu-se această cale, s-au putut verifica mecanismele de oxidare ale *o*-tolui dinei în soluție apoasă și a *N,N'*-difenil-*p*-fenilendiaminei în acetonitril (1968). Ele constau din următoarele două etape :

$$R \rightarrow S + e^- \qquad (3.XVII)$$

$$S \rightarrow O + e^- \qquad (3.XVIII)$$

unde S este un intermediar.

3.8.4 ELIPSOMETRIE

Aplicarea elipsometriei la cercetări electrochimice „in situ" a fost făcută de Bockris și Reddy (1963—65). În principiu, metoda constă în analizarea unui fascicul de lumină monocromatic, polarizat eliptic și reflectat de interfața electrod-electrolit (fig. 3.39). Modificările de fază și de amplitudine măsurate în analizor sînt destul de mari pentru a permite detecția formării unor filme avînd grosimi medii de cel puțin 0,01—0,02 nm.

Metoda a fost aplicată la studiul formării oxidului de platină și al pasivării nichelului și fierului. Dar, deoarece măsurătorile s-au efectuat cu lumină monocromatică, informațiile obținute reflectă în măsură relativ mică specificitatea filmelor sa a straturilor adsorbite. Utilizarea unor domenii mari largi de lungimi de undă și a unor elipsometre — scanner automate, ar putea oferi date mult mai specifice asupra interacțiunilor legate de formarea straturilor de la interfața electrod-electrolit.

3.8.5 REZONANȚĂ ELECTRONICĂ DE SPIN (RES)

Multe reacții de electrod organice se desfășoară cu formarea intermediară de radicali liberi și radicali ionici. *RES* constituie o metodă de identificare a lor și de urmărire a variațiilor de concentrație. Spectrele *RES* ale acestor radicali oferă informații referitoare la interacțiunile dintre ei și solvent sau alte substanțe dizolvate, avînd influență asupra mecanismului de reacție.

S-au folosit două aranjamente diferite : cu celula de electroliză așezată în interiorul cavității rezonante și în afara ei și transferul radicalilor în cavitate prin circulație. Cel dintîi are avantajul unei bune sensibilități față de speciile generate pe electrodul studiat, dar este însoțit de inconvenientul unor interferențe între electrod și cavitatea rezonantă. De asemenea, el este preferabil pentru studierea unor radicali cu viață scurtă (<1 s). Dimpotrivă, al doilea aranjament e mai potrivit pentru studierea radicalilor cu viață mai lungă și are avantajul menținerii la un nivel con-

stant a concentrației de radicali ce se scurge prin cavitatea rezonantă. Neuniformitatea concentrației de radicali în varianta generării în cavitate, duce la calcule foarte complicate, care pot fi îngreunate, în studiile cantitative, de convecția naturală.

Metoda *RES* a fost aplicată la studiul multor reacții de electrod organice, printre care se pot menționa: reducerea nitroderivaților aromatici și alifatici, oxidarea dimetilanilinei ș.a. Alături de apă, s-au folosit și solvenți organici; în această din urmă, adeseori radicalii liberi și cei ionici posedă stabilități mai pronunțate.

3.9 ALTE METODE

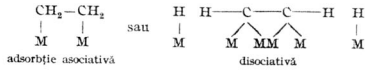
În unele reacții care se desfășoară pe electrozi avînd suprafețe mari, proprietățile speciilor adsorbite se pot deduce din observarea vitezei de dizolvare a gazului de pe suprafața electrodului, în funcție de potențial, în circuit deschis. Cantitatea de gaz degajat se poate exprima în termeni de micșorare a acoperirii cu speciile chimice studiate sau a sarcinii echivalente asociate și cînd aceasta se cunoaște ca funcție de potențial, se poate calcula capacitatea echivalentă.

O tehnică automatizată a fost dezvoltată de către Conway și Bourgault și aplicată la studiile asupra electrodului de oxid de nichel, pe care degajarea oxigenului în circuit deschis, avea loc după o polarizare prealabilă.

Se știe că pentru măsurători exacte (de 1%) sînt necesari cîțiva cm^3 de gaz, ceea ce echivalează în cazul oxigenului cu o cantitate de electricitate de circa 100 C. Pentru oxigenul adsorbit atomic (*O*), sarcina reclamată de acoperirea 1 cm^2 de suprafață reală de electrod va fi de $\sim 250\ \mu C$; deci suprafața reclamată de cei aproximativ 100 C va fi de $\sim 4 \cdot 10^5\ cm^2$. Cu electrozi poroși, această suprafață este realizată cu o cantitate de 1 gram; metoda este utilă pentru studiul suprafețelor electrocatalice poroase din pilele de combustie și celule de electroliză.

În unele reacții organice, cum ar fi, sinteza Kolbe, natura chimică a radicalilor produși pe suprafață se poate indica prin reacții cu substanțe adecvate din substrat (suprafață). De exemplu la electroliza cu acetat, în prezența unor substraturi diferite se produc derivați acetilați, acetoxilați și metilați, sugerînd producerea radicalilor $CH_3CO\cdot$ și CH_3, cît și $CH_3COO\cdot$; cel din urmă apare în urma descărcării ionului CH_3COO^- la suprafața electrodului, iar CH_3 din decarboxilarea eterogenă a radicalului acetoxil; etanul produs în această reacție poate rezulta prin dimerizarea radicalilor CH_3.

Radicalii chemisorbiți disociativ, probabil implicați ca intermediari în oxidarea hidrocarburilor în pilele de combustie, nu au fost caracterizați pînă acum. Totuși, prin analogie cu reacțiile care se desfășoară la interfața solid/gaz, în absența fazei lichide, se poate presupune că hidrocarburi nesaturate, cum ar fi etilena, sînt inițial adsorbite fie asociativ, fie disociativ:



așa cum rezultă din spectrele de adsorbție în infraroșu. Hidrocarburile saturate se pot adsorbi numai prin mecanismul disociativ, implicînd un anumit grad de dehidrogenare și de producere a unor radicali mono- (de exemplu etil) sau bivalenți (de exemplu etilen). În general, radicalii implicați ca intermediari în oxidările hidrocarburilor se pot studia avantajos folosind de exemplu trasori (C^{14}) și cromatografia gazoasă a intermediarilor, produși la diverse potențiale. Faptul că oxidarea completă a hidrocarburilor la CO_2 se poate desăvîrși în pilele de combustie nu trebuie să creeze impresia că în general intermediari mai complicați nu se pot forma.

Adsorbția unor specii convenabil marcate se poate măsura „in situ" ca o funcție de concentrație, potențial și temperatură. Electrodul studiat trebuie să fie îndeajuns de subțire pentru ca radioactivitatea speciilor adsorbite marcate să poată fi măsurată de cealaltă parte a sa. O calibrare corespunzătoare permite calculul acoperirii din viteza de numărare.

3.10. FOLOSIREA CALCULATOARELOR ÎN STUDIILE DE CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ. PERSPECTIVE

Calculatoare digitale de mare viteză au fost aplicate cu succes în studiile asupra cineticii de electrod, iar azi se consideră, în unele cazuri, absolut indispensabile. Calculatorul digital a facilitat obținerea soluțiilor numerice ale ecuațiilor diferențiale des întîlnite în diversele metode electrochimice și pentru care nu existau mai înainte decît soluții aproximative, aplicabile în condiții restrînse. Dar chiar și atunci cînd sînt disponibile soluții explicite, folosirea calculatoarelor este preferată pentru prelucrarea datelor experimentale din următoarele două motive: cîștigul de timp și marea precizie.

Într-un număr din ce în ce mai mare de cercetări de cinetică de electrod semnalele de răspuns date de aparatura electrochimică sînt convertite în cod (limbaj) digital; în acest sens pot fi citate: automatizarea prelucrării datelor de voltametrie și a celor de măsurători galvanostatice și potențiostatice (Breiter, 1965—66), utilizarea analizorului multicanal în cronoculometrie (Lauer și Osteryoung, 1966) ș.a. Cu asemenea metode timpul necesar prelucrării datelor este micșorat cu cel puțin un ordin de mărime, fără a lua în considerare și precizia mult mai mare. Introducerea datelor în calculator și legarea acestuia în circuitul experimental, permite simultan atît controlul experienței cît și prelucrarea paralelă a datelor. Un asemenea montaj este redat schematic în figura 3.40. (Lauer ș.a., 1967). Calculatorul impune perturbarea dorită în celula de electroliză, activează convertizorul analog — digital (*CAD*), înmagazinează semnalele *CAD*-ului, analizează datele înmagazinate în conformitate cu programarea stabilită și traduce datele analizate într-o formă adecvată (înregistrarea numerică sau inscrierea unei curbe). Rezulta-

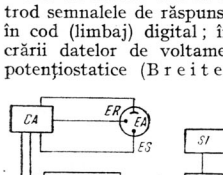


Fig. 3.40. Schema unui montaj destinat studierii proceselor de electrod, în care dirijarea operațiilor și prelucrarea datelor se face cu un calculator digital:

EA — electrod auxiliar; *ER* — electrod de referință; *ES* — electrod de studiat; *CA* — control analog al celulei de electroliză; *CAD* — convertizor analog-digital; *CD* — calculator digital; *SI* — semnale de ieșire; *C* — ceas.

tele finale analizate sînt disponibile după 10—100 s de la terminarea experienței, în funcție de viteza calculatorului și natura programării.

Tehnicile disponibile azi pentru studiul cineticii de electrod au atins un nivel ridicat. Cu excepția proceselor foarte rapide, rezultatele obținute pentru unul și același proces concordă la diverșii autori atunci cînd se studiază pe electrodul de mercur. Situația nu se regăsește la electrozii solizi, pentru care, reproductibilitatea continuă să constituie o problemă. Măsurătorile pe electrozii solizi sînt complicate de neomogenitățile suprafeței, chiar și, în cazul monocristalelor, și de lipsa de date suficiente referitoare la stratul dublu care să permită efectuarea unor corecții.

Problema principală ce se pune astăzi electrochimistului în legătură cu studierea proceselor de electrod, nu constă în elaborarea de noi metode de măsurare a constantei de viteză ci mai degrabă în aprofundarea înțelegerii cantitative a efectelor pe care le au diverși factori asupra mecanismului și a constantei de viteză. Pentru aceasta experimentatorului îi stau la dispoziție metode de abordare a nivelului molecular — microscopic, privind proprietățile structurale și electronice ale interfeței electrod-electrolit și procesele care au loc aici. Promițătoare sub acest raport, par să fie metodele care permit cercetarea „in situ", cum sînt spectroscopia de absorbție a suprafeței electrodului, elipsometria, spectroscopia Mössbauer, *RES* ș.a.

Bibliografie

1. L., Antropov. *Theoretical Electrochemistry*, Mir, Moscow, 1977, cap. 12—19.
2. A. J., Bard și L. R., Faulkner. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, J. Wiley, New York—Chichester—Brisbane—Toronto, 1980.
3. J. O'M., Bockris și A. K. N., Reddy. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, vol. 2, cap. 7, 8, 9.
4. J. O'M., Bockris și S. U. M., Khah. *Quantum Electrochemistry*, Plenum Press, New York—London, 1979, cap. 1—10.
5. R. D., Cannon. *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, London—Boston, 1980.
6. B. E., Conway. *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald Press, New York, 1965, cap. 7, 8.
7. H., Eyring, D., Henderson și W., Jost (ed.). *Physical Chemistry*, vol. IX a, Electrochemistry, Academic Press, New York, London, 1970, cap. 4.
8. E., Gileadi, E., Kirowa—Eisner și J., Penciner. *Interfacial Electrochemistry*, Addison—Wesley, London—Amsterdam, Don Mills, Ontario—Sydney—Tokyo, 1975, secț. 5—10.
9. L., Oniciu și V. A., Topan. *Metode de investigare a proceselor de electrod*, Rev. Roum. Chim., **27**(1), 1982.
10. L., Oniciu. *Chimie Fizică, Electrochimie*, EDP, București, 1977, secț. 5.
11. H. R., Thrsk și J. A., Harrison. *A guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, London—New York, 1972.
12. K. J., Vetter. *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967, cap. 4.

4.

PROCESE DE ELECTROD IMPORTANTE

4.1 REACȚIA DE DEGAJARE A HIDROGENULUI

Unul dintre cele mai importante procese catodice este procesul de electronare al ionului hidrogen, soldat cu degajarea hidrogenului molecular:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\ (g). \qquad (4.I)$$

Aparent simplu, mecanismul reacției este complicat, deoarece reacția constă dintr-un număr de etape consecutive, cu unele particularități ce nu sînt încă elucidate.

În soluții acide și neutre sursa de hidrogen o constituie ionul de hidroniu H_3O^+ care se descarcă pe catod:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + H_2O. \qquad (4.II)$$

În soluții alcaline, descărcarea (degajarea) hidrogenului are loc în urma reducerii directe a moleculelor de apă adsorbite pe electrod:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-. \qquad (4.III)$$

În general, se preconizează următoarele etape consecutive de reacție:

1. Transportul de masă la electrod; ionii H_3O^+ trebuie să ajungă la suprafața electrodului prin migrare, difuzie sau/și convecție.
2. Dehidratarea ionilor: în soluții apoase, ionii H^+ sînt întotdeauna solvatați (H_3O^+) și descărcarea ionilor de hidroniu trebuie să fie precedată de dehidratare ($H_3O^+ \rightarrow H^+ + H_2O$).
3. Reacția de transfer de sarcină cu formarea atomilor de hidrogen adsorbiți: atomii de hidrogen formați prin procesul electrochimic propriu-zis se adsorb pe metal ($H^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$). Uneori etapele 2 și 3 se consideră etapă unică, și anume descărcarea ionului hidroniu.
4. Recombinarea atomilor de hidrogen: cînd suprafața electrodului este saturată cu atomi de hidrogen adsorbiți, aceștia se unesc în molecule ce trec în soluție ($2H_{ads} \rightarrow H_{2,sol}$).
5. Degajarea hidrogenului gazos: hidrogenul molecular format saturează soluția și se degajă sub formă de bule de gaz ($H_{2,sol} \rightarrow H_{2,g}$).

Oricare din etapele enumerate poate fi determinantă de viteză.

Teoriile cineticii de degajare a hidrogenului propun diferite etape ca determinante de viteze. Astfel, după C. Müller, ultima etapă ar fi cea mai lentă, după M. Le Blanc, dehidratarea, după A. Smits, descărcarea ionului, după Tafel, procesul de recombinare, iar după Nernst, adsorbția. Dintre aceste teorii, unele prezintă interes istoric și, de aceea, în continuare, vom reda pe cele care sînt acceptate și astăzi și care au rezistat confruntării cu experiența. Astfel, etapa întîi devine semnificativă pentru controlul cinetic numai în anumite condiții experimentale, iar etapa a doua, puțin probabil. Dintre numeroasele variante propuse de la începutul acestui secol și pînă în prezent, demne de luat în considerare sînt însă etapele trei și patru. În acest sens reținem atenția cele bazate pe lucrările lui Frumkin, Conway și Parsons.

Comună ambelor variante este descrierea modului în care hidrogenul ajunge pe suprafața electrodului: protonii hidratați sînt reduși, descărcarea lor avînd loc pe centrele libere ale suprafeței electrodului, cînd rezultă atomi de hidrogen adsorbiți pe metal:

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O. \qquad (4.IV)$$

Această etapă este cunoscută sub numele de reacție Volmer.

În mediu alcalin (cu o concentrație neglijabilă în ioni hidrogen) are loc procesul de electronare a moleculelor de apă ce conduce tot la atomi de hidrogen adsorbiți pe suprafața electrodului:

$$M(e^-) + H_2O \rightarrow MH + OH^-. \qquad (4.V)$$

Etapa următoare o constituie desorbția. După Tafel, etapa de desorbție nu implică transfer de sarcină:

$$MH + MH \rightarrow 2M + H_2. \qquad (4.VI)$$

Această desorbție chimică este cunoscută și sub diferite alte denumiri: reacție de recombinare catalitică, recombinare Tafel, etapă atom-atom. Atomii de hidrogen adsorbiți, formați în etapa de descărcare, difuzează de-a lungul suprafeței electrodului fie printre moleculele de apă adsorbite, fie deplasîndu-le pînă cînd doi atomi de hidrogen se ciocnesc formînd molecula de H_2.

După Kobosev și Nekrasov, atomii de hidrogen adsorbiți părăsesc suprafața cu un paralel transfer de sarcină, prin desorbție electrodică:

$$MH + H_3O^+ + M(e^-) \rightarrow H_2 + H_2O + 2M. \qquad (4.VII)$$

Această etapă cunoscută sub numele de desorbție electrochimică sau recombinare ion-atom, a fost propusă și de Heyrovsky, de unde și numele de reacție Heyrovsky.

Deci cele două variante de desfășurare ale reacției sînt:

— În mediu acid:

a) reacția de descărcare (RD), urmată de desorbție chimică (*DC*):

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O \qquad (RD)$$

$$MH + MH \rightarrow 2M + H_2 \qquad (DC)$$

b) reacţia de descărcare (RD), urmată de desorbţie electrochimică (*DE*) :

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O \qquad (RD)$$

$$MH + H_3O^+ + M(e^-) \rightarrow 2M + H_2O + H_2. \qquad (DE)$$

— În mediu alcalin :

$$\begin{cases} M(e^-) + H_2O \rightarrow MH + OH^- & (RD) \\ MH + MH \rightarrow H_2 + 2M & (DC) \end{cases}$$

$$\begin{cases} M(e^-) + H_2O \rightarrow MH + OH^- & (RD) \\ M(e^-) + H_2O + MH \rightarrow H_2 + OH^- + 2M. & (DE) \end{cases}$$

În ceea ce priveşte etapa determinantă de viteză, se poate spune că în cadrul fiecărei variante, oricare din cele două etape consecutive poate prelua controlul vitezei de reacţie în procesul global.

Să considerăm de exemplu varianta *DC* ; atît reacţia de descărcare (*RD*) cît şi cea de desorbţie chimică (*DC*) pot fi determinante de viteză. Dacă mecanismul nu conţine reacţii cuplate (viteza etapei într-un sens este mult mai mare decît în celălalt sens şi sensibil egală cu a etapei consecutive, ceea ce corespunde regimului staţionar), se poate presupune că etapa nedeterminantă de viteză este în stare de echilibru. (v.secţ.3.6). Fie etapa de descărcare determinantă de viteză ; atunci :

$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightarrow} MH \overset{DC}{\rightleftharpoons} H_2$$

şi reciproc, dacă *DC* este *edv* :

$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightleftharpoons} MH \overset{DC}{\rightarrow} H_2$$

Asemănător, pentru varianta desorbţiei electrochimice *DE*, atît reacţia de descărcare (*RD*) cît şi *DE* pot constitui *edv* :

$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightarrow} MH \overset{DE}{\rightleftharpoons} H_2$$

$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightleftharpoons} MH \overset{DE}{\rightarrow} H_2$$

Cu acestea însă nu am epuizat toate posibilităţile ce ni se oferă, deoarece reacţia se poate desfăşura şi după un mecanism de etape cuplate ; în varianta *DC*, reacţia ar urma calea etapă de descărcare cuplată cu etapă de desorbţie chimică :

$$M(e^-) + H_3O^+ \xrightarrow[v_{-1} \to 0]{v_1 = v} MH + H_2O$$

$$2MH \xrightarrow[v_{-2} \to 0]{v_2 = v} H_2 + 2M$$

unde v reprezintă viteza reacţiei globale. În alternativa *DE*, avem :

$$M(e^-) + H_3O^+ \xrightarrow[v_{-1} \to 0]{v_1 = v} MH + H_2O$$

$$MH + H_3O^+ + M(e^-) \xrightarrow[v_{-2} \to 0]{v_2 = v} H_2 + H_2O + 2M$$

În cele ce urmează vor fi menționate cîteva tehnici utilizate la determinarea mecanismului reacției de degajare a hidrogenului, dependent în mare măsură de natura electrodului luat în lucru.

Măsurarea densității curentului de schimb oferă o cale de evaluare a vitezei de reacție în condiții de echilibru și în același timp permite clasificarea în buni sau răi a electrocatalizorilor folosiți pentru reacția de degajare a hidrogenului (tab. 4.1); din datele tabelului rezultă că, de exemplu, Cd, Mn, Tl, Pb și Hg nu constituie buni electrocatalizori ai reacției.

Tabelul 4.1

Densitatea de curent de schimb i_0 a reacției de degajare a hidrogenului pe diverse metale, în soluție de $H_2SO_4 \sim 1\ M$

Metalul	$-\lg i_0(A/cm^2)$	Metalul	$-\lg i_0(A/cm^2)$
Pd	3,0	Nb	6,8
Pt	3,1	Ti	8,2
Rh	3,6	Cd	10,8
Ir	3,7	Mn	10,9
Ni	5,2	Tl	11,0
Au	5,4	Pb	12,0
W	5,9	Hg	12,3

Determinarea coeficientului de transfer poate fi de folos uneori pentru indicarea mecanismului. Să considerăm ca bază pentru discuție calea desorbției chimice și etapa de descărcare a ionilor hidroniu, determinantă de viteză:

$$H_3O^+ + M(e^-) \xrightarrow{v_1} MH + H_2O$$

$$2MH \underset{v_{-2}}{\overset{v_2}{\rightleftharpoons}} H_2 + 2M$$

Densitatea de curent a *edv* se calculează cu ecuația Butler — Volmer:

$$\vec{i}_{RD} = 2\mathcal{F}k_1c_{H_3O^+}(1 - \theta_H)exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT). \tag{4.1}$$

Presupunînd acoperiri mici cu atomi H($\theta \to 0$ sau $1 - \theta \approx 1$), mai avem:

$$\vec{i}_{RD} = 2\mathcal{F}k_1c_{H_3O^+}\,exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT). \tag{4.2}$$

În acest caz, coeficientul de transfer $\vec{\alpha}$ este egal cu factorul de simetrie: $\vec{\alpha} = \beta$.

Să alegem acum etapa de desorbție chimică determinantă de viteză:

$$H_3O^+ + M(e^-) \underset{v_{-1}}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} MH + H_2O$$

$$2MH \xrightarrow{v_2} H_2 + 2M$$

Densitatea de curent de reducere va fi de astă dată:

$$\vec{i}_{DC} = 2\mathcal{F}v_2. \tag{4.3}$$

Deoarece viteza desorbției chimice v_2 este:

$$v_2 = k_2(k'\theta_H)^2 \tag{4.4}$$

unde $k'\theta_H$ reprezintă concentrația atomilor de hidrogen adsorbiți, la acoperirea θ_H (k' este viteza de desorbție pentru $\theta_H = 1$), combinarea egalităților (4.3) și (4.4) duce la:

$$\vec{i} = 2Fk_2k'^2\theta_H^2. \tag{4.5}$$

Folosind aproximația stării de cuasi-echilibru pentru etapa de descărcare, se poate scrie egalitatea vitezelor v_1 și v_{-1}:

$$k_1 c_{H_3O^+}(1 - \theta_H)exp(-\beta\mathcal{F}\Delta\phi/RT) \approx k_{-1}k'\theta_H exp[(1 - \beta)\mathcal{F}\Delta\phi/RT], \tag{4.6}$$

sau

$$\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} = \frac{k_1}{k_{-1}k'} c_{H_3O^+} exp(-\mathcal{F}\Delta\phi/RT), \tag{4.7}$$

de unde se poate calcula:

$$\theta_H = \frac{k_1 c_{H_3O^+} exp(-F\Delta\phi/RT)}{k_1 c_{H_3O^+} exp(-\mathcal{F}\Delta\phi/RT) + k_{-1}k'}. \tag{4.8}$$

La supratensiuni mici, termenul întîi din numitor se poate neglija în raport cu termenul al doilea și astfel se mai obține:

$$\theta_H \approx \frac{k_1 c_{H_3O^+} exp(-\mathcal{F}\Delta\phi/RT)}{k_{-1}k'}, \tag{4.9}$$

Substituind această valoare a lui θ_H în ecuația (4.5), se obține:

$$\vec{i}_{BC} = 2\mathcal{F}k_2k'^2 \frac{k_1^2 c_{H_3O^+}^2 exp(-2\mathcal{F}\Delta\phi/RT)}{k_{-1}^2 k'^2},$$

sau

$$\vec{i}_{DC} = 2\mathcal{F}k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^2 c_{H_3O^+}^2 exp(-2\mathcal{F}\Delta\phi/RT). \tag{4.10}$$

În concluzie, la supratensiuni mici, coeficientul de transfer $\vec{\alpha}$ al reacției în care *edv* este desorbția chimică, precedată de transfer de sarcină în condiții de cuasi-echilibru, este egal cu 2.

Dar, deși cele două mecanisme ale variantei *DC* se caracterizează prin coeficienți de transfer $\vec{\alpha}$ diferiți (1/2 și respectiv 2), nu înseamnă că determinarea exclusivă a coeficientului de transfer ne furnizează o indicație univocă asupra mecanismului; există și alte mecanisme decît cele presupuse, care se caracterizează prin aceleași valori ale coeficientului de transfer.

Să revenim la mecanismul descărcare-desorbție de electrod, care este, probabil, adeseori, cel care are loc la supratensiuni ridicate, cînd curenții

în sens invers ai celor două etape sînt neglijabili. Densitatea de curent a etapei de descărcare este:

$$\vec{i}_{RD} = 2\mathcal{F} k_1 c_{H_3O^+} (1 - \theta_H) \exp(-\beta \mathcal{F} \Delta\phi/RT), \tag{4.11}$$

iar a etapei de desorbție de electrod:

$$\vec{i}_{DE} = 2\mathcal{F} k_3 c_{H_3O^+} k' \theta_H \exp(-\beta \mathcal{F} \Delta\phi/RT). \tag{4.12}$$

Presupunînd condiții de regim staționar, cele două densități de curent sînt egale, ceea ce conduce la relația:

$$\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} = \frac{k_1}{k_3 k'}, \tag{4.13}$$

de unde

$$\theta_H = \frac{k_1}{k_1 + k_3 k'}. \tag{4.14}$$

Dacă presupunem $k_1 \ll k_3 k'$, rezultă:

$$\theta_H \approx \frac{k_1}{k_3 k'}, \tag{4.15}$$

sau și că

$$\theta_H \ll 1. \tag{4.16}$$

Dacă $\theta_H \ll 1$, ecuația (4.11) se mai poate scrie și sub forma:

$$\vec{i}_{RD} = 2\mathcal{F} k_1 c_{H_3O^+} \exp(-\beta \mathcal{F} \Delta\phi/RT).$$

sau

$$\vec{i}_{RD} = i_0 \exp(-\beta \mathcal{F} \eta/RT), \tag{4.17}$$

unde

$$i_0 = 2\mathcal{F} k_1 c_{H_3O^+} \exp(-\beta \mathcal{F} \Delta\phi_f/RT). \tag{4.18}$$

Din care se găsește că $\vec{\alpha} = \beta = 1/2$. Dar chiar și pentru descărcarea determinantă de viteză, urmată de desorbție de electrod în stare de cuasi — echilibru, se găsește tot $\vec{\alpha} = \beta = 1/2 (\theta_H = 0)$.

În general, folositoare pentru a decide asupra mecanismului de reacție, determinarea ordinului de reacție nu furnizează vreo indicație valoroasă în cazul reacției de degajare a hidrogenului.

Derivata $(\partial \lg i/\partial \lg c_{H_3O^+})_{\Delta\phi}$ are valori egale pentru diverse mecanisme presupuse. Mai utilă este determinarea numărului stoechiometric ν.

Să considerăm din nou cele două variante de mecanism, a desorbției chimice (DC) și a desorbției de electrod DE. Se vede că în secvența:

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O$$

$$2MH \rightleftharpoons H_2 + 2M$$

$\nu = 2$ pe cînd în mecanismul:

$$M(e^-) + H_3O^+ \rightarrow MH + H_2O$$

$$M(e^-) + H_3O^+ + MH \rightleftharpoons 2M + H_2O + H_2$$

$\nu = 1$.

S-a arătat (D e v a n a t h a n) că fracția de acoperire cu hidrogen atomic, θ_H, poate constitui de asemenea un parametru util pentru elucidarea mecanismului de reacție. Astfel, dacă de exemplu în regim staționar acoperirea suprafeței cu H este mare, este improbabil că *edv* să fie *DC*, deoarece se știe că aceasta este asociată cu acoperiri mici. De asemenea, atunci cînd numerele stoechiometrice nu sînt disponibile și nu se poate face o distincție între mecanismele :

$$H_3O^+ \xrightarrow{RD} MH \overset{DC}{\rightleftharpoons} H_2 \text{ și}$$

$$H_3O^+ \overset{RD}{\rightleftharpoons} MH \xrightarrow{DE} H_2$$

determinarea acoperirii cu hidrogen permite distingerea lor, deoarece acoperiri mici nu sînt compatibile cu cel de-al doilea mecanism.

Uneori dependența lui θ_H de potențial (de supratensiune) poate constitui un criteriu de identificare a mecanismului de reacție. În tabelul 4.2, *a* sînt redate valorile lui $\partial \ln \theta_H / \partial \eta$, pentru diferite mecanisme de reacție cînd $\theta_H \ll 1$; alături de celelalte criterii oferite de α și ν.

T a b e l u l 4.2.a

Sistematizarea variantelor de mecanisme

Mecanism	Coeficient de transfer α (pentru $\beta = 0{,}5$ și $\theta \to 0$)	Număr stoechiometric ν	$\partial \ln \theta_H$ / $\partial \eta$ (cînd $\theta_H \ll 1$)
RD(edv) – DC	0,5	2	$-\frac{\mathcal{F}}{4RT}$
RD – DC(edv)	2,0	1	$-\frac{\mathcal{F}}{RT}$
RD – DC (cuplate)	0,5	—	—
RD(edv) – DE	0,5	1	0
RD – DE (edv)	1,5	1	$-\frac{\mathcal{F}}{RT}$
RD – DE (cuplate)	0,5	—	—

Nu lipsite de valoare sînt și determinările de entalpii de adsorbție la fixarea hidrogenului pe diverși electrozi, precum și efectele izotopice asupra vitezei de reacție. Entalpia de adsorbție pe majoritatea metalelor este aproximativ egală cu energia legăturii M – H astfel că accentuarea caracterului „*d*" al metalului din care e confecționat electrodul se soldează cu scăderea entalpiei de adsorbție și cu mărirea acoperirii cu hidrogen.

În privința efectului izotopic, prevederile teoretice pentru fiecare mecanism presupus se bazează pe suprafețele de energie potențială ale reacției, pe modificările suprafețelor de energie de activare și variațiile de energie de activare ce însoțesc schimbările de izotopi într-unul din reactanți.

În tabelul 4.2, *b* s-au prezentat diversele tipuri de mecanisme prin care hidrogenul se degajă pe unele metale.

Tabelul 4.2, b

Mecanisme de reacție pentru degajarea hidrogenului pe cîteva metale, în soluție acidă.

Metalul	Mecanismul
Hg, Pb, Cd	Etapa de descărcare determinantă de viteză, urmată de desorbție electrodică
Ni, W, Au	Descărcarea protonului, urmată de desorbția electrodică, determinantă de viteză
Pt, Rh	Descărcarea protonului, urmată de desorbție chimică, determinantă de viteză; pe metale activate deosebit, difuzia moleculelor care părăsesc suprafața electrodului, devine determinantă de viteză

4.1.3 FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ REACȚIA DE DESCĂRCARE A HIDROGENULUI

Creșterea căldurii de adsorbție a atomilor de hidrogen pe metalul catodic micșorează probabilitatea descărcării lente, oferind șanse recombinării lente.

Deși datele referitoare la adsorbția hidrogenului pe metale sînt deficitare și uneori contradictorii, se poate afirma totuși că adsorbția hidrogenului pe Hg, Zn și Cd este mai puțin favorizată ($\Delta_{ads}H$ mai mică) decît pe metalele platinice sau pe cele ale triadei fierului; de aceea, pe Hg există condiții pentru descărcarea lentă, iar pe Ni, pentru recombinare lentă (v. tab. 4.26).

Datele despre acoperirea suprafeței catodului cu hidrogen atomic oferă informații despre modul în care aceștia se desorb (*DE* sau *DC*). Viteza de descărcare depinde de concentrația atomilor de hidrogen la puterea întîi, iar cea de recombinare, de concentrația hidrogenului atomic la puterea a doua. De aceea, îndepărtarea hidrogenului de pe metalele care-l adsorb slab, va fi predominant de tip *DE*, iar de pe cele care-l adsorb puternic, va fi de tip *DC*.

Majoritatea datelor experimentale obținute la descărcarea hidrogenului pe platină indică originea supratensiunii în etapa de recombinare (*DC*). Atunci cînd platina este otrăvită sau cînd potențialul este mult depărtat de valoarea de echilibru, mecanismul se poate modifica și *RD* sau *DE* pot fi determinante de viteză. Acceptînd caracterul eterogen al suprafeței platinei lucioase, nu este exclusă nici degajarea hidrogenului după mai multe mecanisme, în diversele zone ale suprafeței.

Paladiul prezintă similitudine de comportament și pantele Tafel obținute pledează pentru o etapă *DC* lentă.

La potențiale destul de depărtate de valoarea de echilibru, supratensiunea de descărcare a hidrogenului se poate calcula cu relația lui Tafel ($\eta = a + b \lg i$). Tabelul 4.3 conține valorile constantelor a și b pentru mai multe metale, în medii alcaline și acide.

S-a găsit o relație inversă între activitatea catalitică pentru reacția de recombinare a atomilor de hidrogen și supratensiunea de descărcare a hidrogenului (Bonhöffer, 1924):

Crește activitatea catalitică ——————→

Pb, Sn, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni, W, Pd, Pt

←—————— Crește supratensiunea hidrogenului.

Valorile constantelor a și b din ecuația lui Tafel, referitoare la descărcarea hidrogenului pe diverse metale, la 20±2°C

Metalul	Soluții acide		Soluții alcaline		Metalul	Soluții acide		Soluții alcaline	
	a	*b*	*a*	*b*		*a*	*b*	*a*	*b*
Ag	0,95	0,10	0,73	0,12	Mo	0,66	0,08	0,67	0,14
Al	1,00	0,10	0,64	0,14	Nb	0,8	0,10	—	—
Au	0,40	0,12	—	—	Ni	0,63	0,11	0,65	0,10
Be	1,08	0,12	—	—	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Bi	0,84	0,12	—	—	Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Cd	1,40	0,12	1,05	0,16	Pt	0,10	0,03	0,31	0,10
Co	0,62	0,14	0,60	0,14	Sb	1,00	0,11	—	—
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12	Sn	1,20	0,13	1,28	0,23
Fe	0,70	0,12	0,76	0,11	Ti	0,82	0,14	0,83	0,14
Ge	0,97	0,12	—	—	Tl	1,55	0,14	—	—
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11	W	0,43	0,10	—	—
Mn	0,8	0,10	0,90	0,12	Zn	1,24	0,12	1,20	0,12

Experimental (fig.4.1, *a*). s-a arătat că relația T a f e l se aplică într-un domeniu de densități de curent foarte larg (10^{-9}—100 A/cm²) , și pentru multe metale, valorile lui *b* (pante Tafel) sînt apropiate între ele (0,11—0,12 V), ceea ce corespunde unui coeficient de transfer $\alpha = 0{,}5$. Principala deosebire dintre metale apare în valoarea ordonatei la origine din relația T a f e l (v. tab. 4.3) ; ea este afectată nu numai de natura materialului electrodului, ci și de starea suprafeței. Valori mici pentru *b* se întîlnesc în cazul metalelor cu supratensiune minimă, ca de exemplu platina și paladiu.

Măsurători efectuate pe monocristale au arătat că supratensiunea hidrogenului depinde în măsură largă de fața monocristalului pe care se degajează hidrogenul.

Cele mai multe studii referitoare la supratensiunea hidrogenului au fost efectuate în soluții apoase, dar există date, mai puțin precise, și pentru soluții acide neapoase. Astfel, s-a constatat că degajarea hidrogenului pe mercur dintr-o soluție de acid clorhidric în alcool etilic și în metanol are loc cu o supratensiune mai mică decît în soluții apoase. Datele obținute pentru amestecuri de solvenți sînt nesigure, iar natura solventului este de mică importanță pentru metale cu supratensiuni scăzute.

Efectul *p*H-ului soluției s-a studiat pe catozi de mercur. S-a găsit că în soluții de acizi puri de concentrații peste 0,1 echiv. g/l, supratensiunea hidrogenului nu este funcție de *p*H.

La concentrații mai mari, supratensiunea devine dependentă de *p*H, descrescînd cu creșterea conținutului din acid, raportul $\Delta\eta / \Delta\, p\mathrm{H}$ fiind cam 60 mV. Dacă soluțiile conțin în exces electroliți indiferenți (în afară de acid) se observă variația supratensiunii cu *p*H-ul la concentrații de acid sub 0,1—1 echiv. g/l. În medii alcaline, în soluții de baze organice, ca NR_4OH, în care procesul catodic nu este complicat de depunerea unui metal alcalin, supratensiunea hidrogenului descrește cu concentrația de alcalii (la $c_{OH^-} > 0{,}1$ echiv. g/l). În prezența unui exces de electrolit indiferent, se observă această variație a supratensiunii cu *p*H-ul și pentru soluții

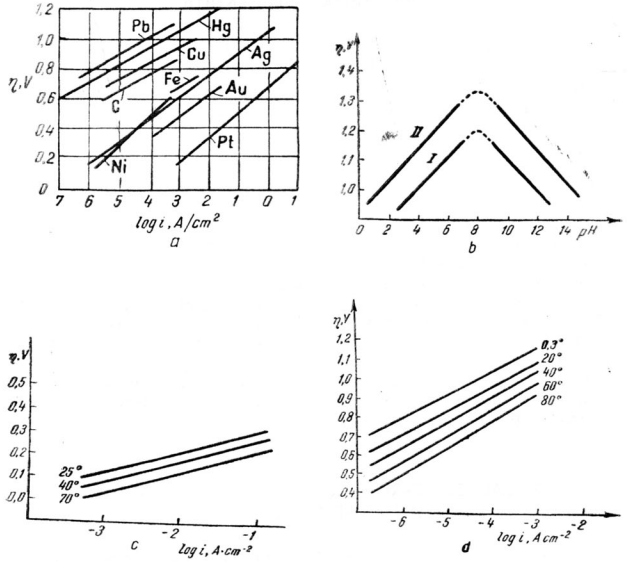


Fig. 4.1. Dependența supratensiunii hidrogenului de diferiți factori:
a — de natura metalelor; b — de valoarea pH-ului; c, d — de temperatură.

diluate, de baze organice. Valoarea maximă a supratensiunii hidrogenului se observă în soluții neutre și descrește linear de o parte și de alta a *p*H-ului neutru (fig. 4.1,*b*).

Pentru soluții concentrate de acizi și baze, legătura dintre supratensiunea hidrogenului și compoziția soluției devine mai complicată.

Pentru nichel s-a observat variația supratensiunii cu *p*H-ul pentru soluții de acizi puri la concentrații sub 0,1 echiv. g/l. Spre deosebire de mercur, la care supratensiunea variază ușor cu *p*H-ul și nu urmează o lege liniară simplă, la plumb și platină ea este independentă de *p*H-ul soluției.

Temperatura are o influență complexă, și anume supratensiunea hidrogenului scade cu creșterea temperaturii, coeficientul de temperatură fiind dependent de natura metalului și de densitatea de curent. Pentru o densitate de curent dată, dependența supratensiunii de temperatură este funcție de variațiile corespunzătoare ale constantelor *a* și *b* din ecuația Tafel (fig. 4.1,*c* și 4.1,*d*). Pentru că *b* crește și *a* scade cu creșterea temperaturii, urmează că efectul temperaturii trebuie să fie mai puternic în domeniul densităților mici de curent. În medie, coeficientul de temperatură $(\partial\eta/\partial t)_i$ este în jur de 1—4 mV/°C.

4.2 DEGAJAREA OXIGENULUI

Reacția de degajare a oxigenului poate să decurgă în moduri diferite, în funcție de compoziția soluției supuse electrolizei.

În cazul soluțiilor alcaline, sursa cea mai probabilă de oxigen anodic o constituie ionii hidroxil și în consecință, procesul global va fi:

$$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-. \qquad (4.VIII)$$

În soluții acide, are loc descărcarea moleculelor de apă:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-. \qquad (4.IX)$$

În soluții neutre, oxigenul poate fi produs fie prin descărcarea ionilor hidroxil, fie a moleculelor de apă, în condiții date, predominînd cea care necesită un consum mai redus de energie.

Degajarea anodică a oxigenului are loc la potențiale mult mai pozitive decît cel de echilibru. Supratensiunea oxigenului reprezintă o fracțiune considerabilă din supratensiunea totală înregistrată la electroliza apei și afectează consumul energiei electrice în producerea pe cale industrială a hidrogenului și oxigenului.

Reacția de degajare a oxigenului are un rol important, în toate procesele anodice ce se desfășoară în soluții apoase, în principal în reacțiile de oxidare ale substanțelor anorganice și organice.

4.2.1 FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ SUPRATENSIUNEA DE DEGAJARE A OXIGENULUI

Lipsa unor date concordante pentru supratensiunea oxigenului se datorește complexității procesului și prezenței inevitabile a reacțiilor secundare. Trebuie să reamintim faptul că este extrem de dificil să se realizeze experimental un electrod reversibil de oxigen și, de obicei, valoarea potențialului de reversibilitate se calculează teoretic. Pentru ca oxigenul gazos să se degaje din soluții acide este necesar ca potențialul anodic să fie mai pozitiv decît potențialul de echilibru al electrodului de oxigen ($\varepsilon^\circ = +1{,}23$ V/*EHN*). Dar înainte ca acest potențial să fie atins, cele mai multe metale devin termodinamic instabile și, în loc de degajarea oxigenului, are loc dizolvarea anodică a metalelor sau oxidarea lor. De aceea, degajarea oxigenului în mediu acid poate fi studiată numai pe metale din grupa platinei și pe aur sau pe alte metale protejate pe suprafață cu un strat de oxid stabil. În soluții alcaline însă, în care potențialul de echilibru al oxigenului este mai puțin pozitiv ($\varepsilon^\circ = +0{,}41$ V/*EHN*), se pot utiliza ca anozi, metale din grupa fierului, a cadmiului și alte cîteva metale.

S-a găsit că în condițiile degajării oxigenului, suprafața tuturor metalelor (inclusiv platina și aurul) se oxidează într-o măsură mai mare sau mai mică și deci întotdeauna oxigenul se degajă nu pe metalul însuși, ci pe oxizii lui.

Supratensiunea oxigenului variază cu timpul la o densitate de curent dată și la ceilalți factori constanți, ceea ce denotă că, în timp, mecanismul de degajare al oxigenului se modifică.

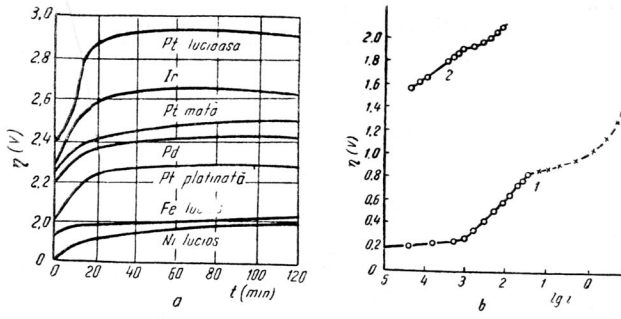


Fig. 4.2. Dependența supratensiunii oxigenului de diferiți factori: *a* — de timp; *b* — de natura metalelor. (1 : Ni, 2 : Pb).

De regulă, supratensiunea crește continuu cu timpul (fig. 4.2, *a*). La unele metale, mai lent chiar de la început, ca de exemplu la Ni, Fe, Pt platinată și se apropie foarte încet de o valoare limită, practic greu de atins; același lucru se remarcă și la alte metale, ca de exemplu: Cu, Ag, Pt (la densități mici de curent), care prezintă însă o creștere inițială bruscă; pentru supratensiune se ia valoarea corespunzătoare stării staționare. Curbele $\eta - \lg i$ arată adesea una sau mai multe modificări de pantă, ceea ce indică schimbări ale cineticii procesului (fig. 4.2, *b*); pe ele se pot surprinde porțiuni liniare, unde valabilitatea ecuației Tafel este respectată. Constantele *a* și *b* depind de materialul electrodului, de temperatură, de compoziția soluției și de densitatea de curent. Acest lucru complică posibilitatea comparării metalelor după supratensiunea oxigenului (o serie de date sînt cuprinse în tabelul 4.4).

Tabelul 4.4

Influența materialului electrodului și a compoziției soluției asupra supratensiunii de degajare a oxigenului

Metal	Soluție	t°(C)	Densitatea curentului (A/cm²)	b / 2,303	a
Pt	0,005—0,05 N H_2SO_4	25	$10^{-7} - 10^{-4}$	3/2 RT/$\mathcal{F}$	0,95
Pt	0,1 N H_2SO_4	35	$10^{-7} - 10^{-2}$	2 RT/$\mathcal{F}$	1,08
Pt	0,1 N NaOH	25	—	RT/$\mathcal{F}$	—
Au	0,1 — 1,0 N H_2SO_4	25	$3 \times 10^{-5} - 10^{-2}$	3/4 RT/$\mathcal{F}$	0,99
Au	0,1 N NaOH	25	—	RT/$\mathcal{F}$	—
Pb	3,8 N H_2SO_4	30	—	2 RT/$\mathcal{F}$	1,10
Pt, PbO_2	4,4 N H_2SO_4	31,8	$10^{-4} - 2 \times 10^{-3}$	3/4 RT/$\mathcal{F}$	0,72
Pt, PbO_2	4,4 N H_2SO_4	31,8	$7 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$	2 RT/$\mathcal{F}$	1,17
Ni	7,5 N KOH	25	$5 \times 10^{-6} - 10^{-3}$	1/2 RT/$\mathcal{F}$	0,35
Ni	7,5 N KOH	25	$10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$	3 RT/$\mathcal{F}$	1,30
Ni	7,5 N KOH	25	$5 \times 10^{-2} - 3 \times 10^{-1}$	2 RT/$\mathcal{F}$	1,08
Fe	pH 2	5	$3 \times 10^{-6} - 10^{-4}$	1/2 RT/$\mathcal{F}$	0,66

Datele experimentale ale lui Hickling și Hill, demonstrează că nu există o dependență clară între supratensiunea oxigenului și natura materialului electrodului. Valorile supratensiunii, în cele mai multe cazuri, depind foarte mult de densitatea de curent, (tabelul 4.5).

Tabelul 4.5

Supratensiunea oxigenului η (volți)

Material	Densitatea de curent i(A/cm²)					
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
Ag*	0,41	0,45	0,60	0,71	0,94	1,06
Au*	0,73	0,93	0,96	1,05	1,53	1,63
C grafit	0,31	0,37	0,50	0,96	1,12	2,20
Cd**		0,67	0,80	0,96	1,21	1,21
Co**	0,27	0,32	0,39	0,46	0,54	0,61
Cr**	0,32	0,49	0,58	0,66	0,73	0,77
Fe**	0,35	0,37	0,41	0,48	0,56	0,63
Ni**	0,32	0,45	0,60	0,75	0,91	1,04
Pb**			0,80	0,97	1,02	1,04
Pd***	0,39	0,48	0,89	1,01	1,12	1,28
Pt***	0,52	0,80	1,11	1,32	1,50	1,55
Pt platinată	0,21	0,32	0,46	0,66	0,89	1,14

* depus electrolitic
** depus sub formă de pulbere
*** masiv

4.2.2. MECANISME DE REACȚIE POSIBILE

Elucidarea mecanismului reacției de degajare a oxigenului este extrem de dificilă nu numai datorită dificultăților experimentale, ci și celor teoretice. Spre deosebire de reacția de degajare a hidrogenului, aceasta implică nu doi, ci patru electroni, indiferent că reacția are loc în mediu acid, neutru sau alcalin. Acest lucru conduce la apariția mai multor etape de transfer de sarcină, oricare dintre ele fiind capabilă să determine viteza procesului anodic global.

S-a propus diferite mecanisme bazate pe o serie de presupuneri referitoare la etapa lentă a procesului de electrod; dintre acestea s-au reținut patru mecanisme, probabile în mediu alcalin, prezentate în tabelul 4.6.

Aceste patru mecanisme nu epuizează toate posibilitățile de desfășurare ale reacției de degajare a oxigenului. Chiar și prima ar putea decurge și altfel, conducînd, de exemplu, la oxigen atomic:

$$2OH^- = O + H_2O + 2e^-. \qquad (4.X)$$

sau la un oxid superficial instabil:

$$2OH^- + MO_x = MO_{x+1} + H_2O + 2e^-. \qquad (4.XI)$$

Mecanisme de degajare a oxigenului în soluții apoase alcaline

I

1. $2OH^- = 2OH + 2e^-$
2. $2OH + 2OH^- = 2O^- + 2H_2O$
3. $2O^- = 2O + 2e^-$
4. $2O = O_2$

II

1. $2OH^- = 2OH + 2e^-$
2. $2OH + 2OH^- = 2O^- + 2H_2O$
3. $2O^- + 2MO_x = 2MO_{x+1} + 2e^-$
4. $2MO_{x+1} = 2MO_x + O_2$

III

1. $4OH^- + M = 4MOH + 4e^-$
2. $4MOH = 2MO + 2M + 2H_2O$
3. $2MO = 2M + O_2$

IV

1. $2OH^- = 2OH + 2e^-$
2. $2OH + 2OH^- = 2H_2O_2^-$
3. $2H_2O_2^- = 2O_2^{2-} + 2H_2O$
4. $O_2^{2-} = O_2 + 2e^-$

Deși incomplet, tabelul 4.6, reflectă corect etapele de bază ale reacției de degajare electrolitică a oxigenului. Oricare dintre aceste etape poate fi lentă și deci poate să controleze viteza întregului proces. Pentru determinarea experimentală se poate recurge, de exemplu, la valoarea pe care o are panta b din relația Tafel. Așa cum rezultă din tabelul 4.4, valorile lui b variază între limite foarte largi:

$^1/_2\ b°$, $^1/_4\ b°$, $b°$, $^3/_2\ b°$, și $3b°$, unde $b° = 2{,}303\ RT/\mathcal{F}$.

Dacă, prin analogie cu reacția de degajare a hidrogenului, se presupune că $\overleftarrow{\alpha} \simeq 0{,}5$, atunci pentru etapa lentă de descărcare a ionilor OH^- (etapele I—1, II—1, III—1, și IV —1) se obține panta $b = 2b°$. În condițiile în care viteza întregului proces este determinată de etapa IV—2 sau III—2 sau III—3, panta va fi egală cu $b°$, $^1/_2\ b°$ și respectiv $^1/_4\ b°$.

Studiile experimentale (v. tabel 4.4 și fig. 4.2) referitoare la degajarea oxigenului din soluții acide pe anozi de plumb și din soluții alcaline pe anozi de nichel, conduc la $b = 2b°$, adică 0,12 V, la temperatura camerei.

În general, se poate presupune că cinetica procesului global este controlată de viteza unei etape de transfer de sarcină constînd din descărcarea moleculelor de apă (în soluții acide) sau a ionilor hidroxil (în soluții alcaline).

La densități de curent mici, pe anozi de nichel (v.fig. 4.2 curba *1*, zona *a*) panta este $b°$ și cinetica procesului este determinată de etapa I—3, II—3 sau de interacțiunea oxigenului atomic format conform reacției (4 X) cu oxidul de nichel:

$$O + Ni_2O_3 (= NiNi_2O_4) = 2NiO_2. \qquad (4.XIII)$$

În cazul degajării oxigenului din soluții alcaline, pe platină sau aur, cea mai posibilă etapă determinantă de viteză este IV—2.

În cazul plumbului, datele experimentale atestă descărcarea lentă ca etapă determinantă de viteză, dar nu este exclusă nici posibilitatea unei recombinări lente a atomilor de oxigen.

Trebuie subliniat faptul că numai valoarea pantei b nu poate furniza un criteriu suficient pentru a decide în favoarea unui mecanism. În plus în cazul unui proces atît de complex ca cel de degajare al oxigenului există întotdeauna posibilitatea apariției unor etape paralele, cuplate, avînd viteze de reacție comparabile.

4.2.3.1 MECANISMUL DE REDUCERE

Reacția de reducere a oxigenului este mai puțin studiată decît reacția de degajare a hidrogenului, probabil din cauza faptului că importanța ei considerabilă a fost înțeleasă numai în ultimii ani. Din acest motiv generalizările sau criteriile de care dispune electrochimistul la reacția de reducere a oxigenului sînt mai puțin fundamentate. La aceasta concură și faptul că studiul reducerii catodice a oxigenului nu se poate efectua pe un număr atît de mare de substraturi ca degajarea hidrogenului din cauza potențialului mult mai pozitiv pe care-l reclamă reacția: în soluții acide avînd $pH = 0$, oxigenul este redus la circa $+ 1{,}2$ V/*EHN* (iar în soluție alcalină avînd $p_{OH} = 0$ și $t = 25°C$ la $+ 0{,}41$ V/*EHN*). Ori la $+ 1{,}2$ V/*EHN*, multe din metalele pe care ar avea loc reacția ar fi deja dizolvate (v. Secț. 4.2.1.). În aceste condiții, potențialul de electrod este determinat de două reacții: reducerea catodică a oxigenului și oxidarea anodică a metalului; electrodul este de fapt un sistem care se corodează și de aceea, unul din principalele obiective ale cercetărilor electrochimice îl constituie confecționarea unui electrod în care substratul să fie mai puțin costisitor decît Pt și celelalte metale nobile, să posede o bună rezistență chimică față de mediul de reacție și să fie bun conductor electric.

În cele ce urmează se va aborda exemplul reducerii catodice a oxigenului pe electrod de iridiu. Indiferent de natura acidă sau alcalină a soluției, panta curbei T a f e l este de aproximativ 0,11 V pentru reacția de reducere:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (4.XIV)$$

și de aproape 0,04 V (dacă $\eta \leqslant 0{,}25$ V) pentru reacția de degajare a oxigenului:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (4.IX)$$

Valorile corespunzătoare ale coeficienților de transfer sînt $\vec{\alpha} \approx \frac{1}{2}$ și respectiv $\overleftarrow{\alpha} = 3/2$, iar numărul stoichiometric este, conform egalității $\nu = z/(\overleftarrow{\alpha} + \vec{\alpha})$, egal cu 2. Mai făcînd presupunerea că $\beta = \frac{1}{2}$, se poate scrie:

$$\vec{\alpha} = \frac{\frac{1}{2}(4 - \overleftarrow{\gamma} - \vec{\gamma}) + \vec{\gamma}}{2} = \frac{1}{2} \qquad (4.19)$$

deoarece $z = 4$. Relația se poate reduce la forma mai simplă:

$$\frac{\overleftarrow{\gamma} + \vec{\gamma}}{2} - \vec{\gamma} = 1. \qquad (4.20)$$

Deoarece suma $(\overleftarrow{\gamma} + \vec{\gamma})$ reprezintă numărul total de electroni transferați în toate etapele, cu excepția celei determinante de viteză, rezultă că suma trebuie să fie un număr întreg; tot întreg trebuie să fie și $\vec{\gamma}$. Valorile pentru care este satisfăcută egalitatea (4.20) sînt: $\overleftarrow{\gamma} + \vec{\gamma} = 2$ și $\vec{\gamma} = 0$ sau $(\overleftarrow{\gamma} + \vec{\gamma}) = 4$ și $\vec{\gamma} = 1$.

Analog, pentru reacția de degajare a oxigenului, unde $\overleftarrow{\alpha} = 3/2$ $\nu = 2$, $z = 4$ și presupunînd $\beta = \frac{1}{2}$, avem:

$$\overleftarrow{\alpha} = \frac{2 - (\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}/2) + \overleftarrow{\gamma}}{2} = \frac{3}{2}. \quad (4.21)$$

sau

$$\overleftarrow{\gamma} - \frac{\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}}{2} = 1. \quad (4.22)$$

Condiția (4.22) este satisfăcută pentru $(\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}) = 2$ și $\overleftarrow{\gamma} = 2$ sau $(\overleftarrow{\gamma} + \overrightarrow{\gamma}) = 4$ și $\overleftarrow{\gamma} = 3$.

Există, prin urmare, două posibilități:

$$\overleftarrow{\gamma} = 0 \text{ și } \overleftarrow{\gamma} = 2 \quad (1)$$

sau

$$\overleftarrow{\gamma} = 1 \text{ și } \overleftarrow{\gamma} = 3 \quad (2)$$

Tabelul 4.7

Mecanisme propuse de Damjanovič pentru reducerea oxigenului pe electrod de iridiu

Nr.	Mecanismul
I	1. $O_2 + 2M \rightleftharpoons 2MO$ 2. $MO + H^+ + e^- \rightleftharpoons MOH$ 3. $MOH + H^+ + e^- \rightleftharpoons M + H_2O$
II	1. $O_2 + 2M \rightleftharpoons 2MO$ 2. $MO + H_2O \rightleftharpoons MO - H - OH$ 3. $MO - H - OH + e^- \rightleftharpoons MO - H - OH^-$ 4. $MO - H - OH^- + H^+ \rightleftharpoons MOH + H_2O$ 5. $MOH + H^+ + e^- \rightleftharpoons M + H_2O$
III	1. $O_2 + 2M \rightleftharpoons 2MO$ 2. $MO + e^- \rightleftharpoons MO^-$ 3. $MO^- + H^+ \rightleftharpoons MOH$ 4. $MOH + H^+ + e^- \rightleftharpoons M + H_2O$

Dacă cea dintîi e corectă, *edv* va fi transferul de sarcină; dacă, dimpotrivă, cea de a doua este valabilă, *edv* trebuie să fie o etapă de natură chimică.

Damjanovič a propus 3 mecanisme de reducere a oxigenului pe iridiu în care o etapă de transfer de sarcină este determinantă de viteză și care sînt compatibile cu condițiile: $\nu = 2$; $\overleftarrow{\gamma} = 0$ și $\overleftarrow{\gamma} = 2$, $\overleftarrow{\alpha} = 3/2$ și $\overrightarrow{\alpha} = {}^1/_2$ (tab. 4.7). Toate mecanismele, avînd diferite etape determinante de viteză (*I.2*; *II3* și respectiv *III.2*) sînt în acord cu faptele experimentale.

Pentru a decide care este mecanismul real, sînt necesare noi criterii de apreciere, printre care se poate menționa variația supratensiunii cu *p*H-ul. Se poate arăta că $\partial\eta/\partial p\mathrm{H}$ valorează $RT/3\mathcal{F}$ la mecanismul *I* și $RT/3\mathcal{F}$ pentru celelalte două. Apoi, la mecanismul I variația supratensiunii în funcție de *pH* are un semn (sau sens) în mediu acid și schimbă de sens atunci cînd se trece în mediu alcalin ceea ce nu se constată la celelalte două. Aplicarea acestor criterii suplimentare pledează în favoarea mecanismului *I*.

4.2.3.2 REACȚII DE ELECTROD AVÎND VALORI FOARTE MICI PENTRU i_0

Valoarea foarte scăzută a densității de curent de schimb a reacției de reducere a oxigenului (v. tab 4.8), ridică o serie de probleme legate de puritatea soluțiilor în care se fac determinările parametrilor cinetici. În general, ordinul de mărime al concentrației de impurități dintr-o soluție purificată în mod obișnuit este de 10^{-6} moli/1. La aceste concentrații mici, curentul corespunzător reducerii sau oxidării impurităților este probabil controlat de transportul (difuzia) la interfață. Considerînd $c = 10^{-6}$ moli/1 $= 10^{-9}$ moli/cm^3, $D = 10^{-5}$ cm^2/s, $\mathcal{F} = 10^5$ C/mol, $\delta = 10^{-2}$ cm și $z = 4$, se calculează că densitatea de curent limită i_l datorită impurităților este:

$$i_l = \frac{Dz\mathcal{F}c}{\delta} \approx 4 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2.$$

Tabelul 4.8

Densitatea curentului de schimb a reacției de reducere a oxigenului pe unele metale nobile, în soluție de $HClO_4$

Metal sau aliaj	i_0(A/cm²)
Pt	10^{-9}
Pt + Rh (40% at.)	10^{-9}
Rh	$6 \cdot 10^{-9}$
Ir	10^{-11}

Comparînd această valoare cu densitățile de curent înscrise în tabelul 4.8, rezultă că acestea din urmă sînt de 10^2—10^3 ori mai mici decît densitatea de curent ce se datorează oxidării sau reducerii impurităților. Pentru a reduce densitatea de curent a impurităților sub valoarea de 10^{-10} A/cm², în aceleași condiții de echilibru, concentrația impurităților trebuie să se micșoreze sub 10^{-10} moli/l. Această valoare extrem de mică provine de pe urma faptului că reducerea oxigenului se caracterizează prin densități de curent de schimb, i_0, foarte mici și din dorința de a lucra în condiții apropiate de echilibru, unde evident $i \approx i_0$; asemenea nivele de ultrapuritate nu sînt de conceput cu ajutorul metodelor convenționale și trebuie să se recurgă la metode speciale.

Una din acele mai bune metode (numită a preelectrolizei) constă în depunerea impurităților pe un electrod (numit de baleiaj sau de curățire) în cursul unei preelectrolize. După un timp corespunzător, electrodul de baleiaj se îndepărtează și în soluție se introduce electrodul ce urmează să fie studiat.

4.3. ELECTRODEPUNEREA METALELOR (ELECTROCRISTALIZAREA)

4.3.1. INTRODUCERE

Electrocristalizarea este o transformare de fază în cîmp electric și este întîlnită la depunerea catodică a metalelor.

Teoria electrocristalizării metalelor, într-un caz ideal, și anume pe o suprafață netedă, a fost elaborată în 1931 de Volmer și Erdey-Gruz și se bazează pe modelul mecanismului de apariție a fazei noi dintr-o fază suprasaturată, în care travaliul cheltuit cu formarea germenilor este cu atît mai mic cu cît dimensiunile lui sînt mai mici. Etapa lentă a procesului a fost considerată formarea germenilor cristalini bi- sau tridimensionali pe suprafața electrodului. Germenul bidimensional este alcătuit dintr-un strat monoatomic, peste care se poate așterne un al doilea strat etc., dezvoltîndu-se astfel și germenul tridimensional.

Se poate demonstra proporționalitatea dintre logaritmul intensității de curent și $1/\eta^2$ la formarea germenilor tridimensionali și respectiv $1/\eta$, la formarea germenilor bidimensionali. Metodele de investigare experimentală capabile să verifice aceste relații au fost elaborate de abea în deceniul al 7-lea al secolului nostru (Kaișev, Budevski ș. a.).

Procesul de electrodepunere a metalelor este extrem de complex, deoarece pe lîngă etape electrochimice, de adsorbție și de transport masic etc, sînt implicate și echilibre de formare și de disociere a unor complecși, încorporarea unor impurități sau și a unor adaosuri introduse deliberat în baie. Suprafața rezultantă, microscopic sesizabilă (așa-numitul aspect al

depunerii), depinde şi de distribuţia primară, secundară a curentului (sau a densităţii de curent), precum şi de distribuţia densităţilor de curent specifice reacţiilor electrochimice paralele ce se desfăşoară pe suprafaţa electrodului. Rugozitatea suprafeţei poate fi amplificată la apariţia excrescenţelor dendritice sau a wiskerilor, dar poate fi şi nivelată cu adaosuri de luciu. Nivelarea (depunerea lucioasă) poate fi realizată şi printr-o polarizare anodică a suprafeţei rugoase, dacă electrolitul este adiţionat de agenţi complexogeni (electrolustruire, lustruire anodică).

Prin electrocristalizare este posibilă obţinerea de monocristale mari, dar uneori se urmăreşte obţinerea unor depozite policristaline compacte şi aderente sau a unor depuneri de pulberi formate din cristale mici. Posibilitatea unor aplicaţii tehnice importante ale acestor procese (în special galvanoplastia) a fost subliniată de B. Iacobi încă din 1837.

Depunerea metalelor din soluţii apoase constituie baza preparării metalelor prin metoda *hidroelectrometalurgiei*, în cadrul căreia se distinge o ramură consacrată extracţiei din combinaţie (*electroextracţie*) şi alta consacrată purificării sau rafinării metalelor; pe această cale se obţin metale, cum sînt: Cu, Ni, Zn, Cd, Pt, Sn, Au, Hg, Mn, etc. Depunerea electrochimică se foloseşte şi la acoperirea unor metale mai active cu altele mai nobile (*galvanotehnică*), pentru evitarea coroziunii sau în scopuri decorative (*galvanoplastie*). Tot pe această cale este posibilă şi elaborarea unor aliaje prin depunere simultană a două sau mai multe metale, din aceiaşi baie electrolitică.

Electrodepunerea metalelor se efectuează din soluţiile unor săruri simple sau complexe. În cazul combinaţiilor simple, dizolvate în apă, reacţia globală catodică se poate scrie:

$$M_{aq}^{z+} + ze^- = [M]_{crist} + n\,H_2O. \tag{4.XV}$$

În cazul soluţiilor conţinînd ioni complecşi, reacţia globală de descărcare a metalului pe catod se scrie:

$$[MA_x]_{aq}^{z-xz'} + ze^- = [M]_{crist} + xA^{z'-} + n\,H_2O. \tag{4.XVI}$$

Descărcarea metalelor din soluţii apoase decurge la potenţiale ε_M mai negative decît potenţialele de echilibru $\varepsilon_{e,M}$, diferenţa dintre ele corespunzînd polarizării electrodului (măsură a supratensiunii):

$$\eta = \varepsilon_M - \varepsilon_{e,M}; \tag{4.23}$$

mărimea supratensiunii este dependentă de natura proceselor de electrod şi variază cu densitatea de curent.

Termenul de supratensiune de cristalizare apare în cazul electrodepunerii metalelor sau în cazul electrodizolvării lor şi este legat de faptul că produsul reacţiei globale de electrod rămîne la suprafaţa catodului, cristalizîndu-se pe ea, sau de faptul că reacţia globală de electrod se iniţiază prin desfacerea reţelei cristaline la dizolvare anodică. Aceasta înseamnă că una din etapele procesului global de electrod va fi „cristalizarea" depozitului (etapă finală) sau „decristalizare" (etapă iniţială) la electrodizolvare. Supratensiunea legată de o astfel de etapă, ce poate fi determinantă de viteză, este cunoscută sub denumirea de *supratensiune de cristalizare* sau *de electrocristalizare*.

Ea este o componentă a supratensiunii globale η alcătuită dintr-o sumă de patru supratensiuni: de transfer de sarcină (sau de activare), η_a, de difuzie η_d, de reacţie η_r şi de cristalizare η_{ik}:

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_{ik}. \tag{4.24}$$

în care : η_a se datorește reacției de transfer de sarcină propriu-zise (electronare sau deelectronare) și depinde de potențialul de electrod.

— η_d apare datorită existenței unei diferențe de concentrație a speciilor electrolitice la interfață și în volumul soluției ; cînd variația concentrației este produsă de difuzie se numește supratensiune de difuzie.

— η_r, se manifestă în cazul existenței unei reacții chimice care precede, se suprapune sau succede etapa de transfer de sarcină ; termenul de supratensiune de reacție a fost introdus de V e t t e r.

Suma $\eta_d + \eta_r$ este cunoscută ca *supratensiune de concentrație* η_c. Uneori se menționează și termenul de supratensiune ohmică η_Ω, care este o consecință a formării, în anumite procese de electrod, a unor filme de oxid sau de alte substanțe (săruri) care au o rezistență de R ohmi. Cu cît curentul I și rezistența R vor fi mai mari cu atît căderea de potențial prin film (RI) va fi mai importantă ; în unele cazuri poate atinge chiar cîteva sute de volți. Această mărime este de fapt o cădere ohmică și nu o supratensiune adevărată ; de aceea nu a fost luată în considerare.

4.3.2. DEPUNEREA IONULUI HIDRATAT

Electrocristalizarea prezintă două faze succesive : depunerea ionului hidratat în rețeaua cristalină a metalului și cristalizarea, adică dezvoltarea tridimensională a cristalului. La rîndul ei, depunerea constă în dehidratarea ionului, urmată de reducerea lui și încorporarea ulterioară în rețeaua metalului.

Se presupune că pînă la încorporarea ionului în rețeaua metalică, are loc sfîrșitul reacției de electrod. Ionul de metal din soluție parcurge un drum care poate fi schițat astfel : ionul vine din faza de volum a soluției spre interfață prin transport ; aici are loc deformarea învelișului de hidratare și pierdere progresivă a acestuia, trecerea în adion (ion adsorbit, parțial descărcat), continuarea reacției de transfer, trecerea în adatom și final, includerea în rețeaua metalică. Apariția adionului este demonstrată indirect prin calcule de energie de activare, arătîndu-se că formarea directă a atomului superficial neutru este improbabilă pentru că ar necesita o căldură de activare mult prea mare în comparație cu valoarea determinată experimental.

Interacțiunea ionului hidratat cu suprafața electrodului depinde de locul unde acesta are loc. Deși constituie un plan al unei rețele cristaline, suprafața electrodului metalic nu este perfectă și poate conține o mulțime de defecte : trepte, colțuri, locuri vacante în trepte și goluri. (fig. 4.3.).

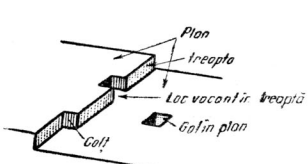


Fig. 4.3. Diferite tipuri de zone de pe suprafața unui electrod metalic.

Interacțiunea cu o zonă plană a suprafeței va permite adionului să păstreze numărul maxim de molecule de apă a fostului ion hidratat și să scadă progresiv dacă se va găsi în următoarea ordine a locurilor de depunere : plan → treaptă → colț → loc vacant în treaptă → gol ; fixarea într-un gol va reduce la minimum moleculele de apă reținute.

În figura 4.4. se indică diferitele poziții în care se poate afla adionul pe suprafața electrodului ca specie adsorbită (nu ca parte a rețelei metalice) precum și dehidratarea sa progresivă.

În mod analog are loc transferul de sarcină. O posibilitatea ar consta în deplasarea ionului hidratat în PHE, pînă cînd el ajunge în dreptul unui gol, unde într-o singură etapă se dehidratează, se electronează și este încorporat în rețea. Mult mai probabilă este fixarea pe o zonă plană a suprafeței electrodului, datorită frecvenței mult mai mari a acestui tip de zone și faptului că suprafețele plane implică o deformare minimă a ionului hidratat și deci o variație minimă a energiei asociate acestui proces. Acest lucru corespunde teoriei de bază a transferului de sarcină, conform căreia înainte de transferul electronului către ion, prin efect tunel, învelișul de hidratare al ionului se deformează, legăturile ion-solvent se distorsionează și se desfac, în urma absorbției energiei de activare. Ea este minimă pe zonele plane, unde viteza de transfer este maximă în comparație cu celelalte poziții posibile.

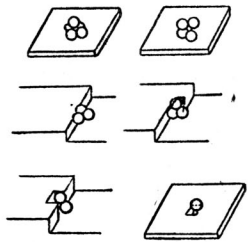


Fig. 4.4. Poziții ale adionului pe suprafață. Dehidratarea progresivă.
o — ion central; O — moleculă de apă.

În tabelul 4.9 sînt date căldurile de activare calculate pentru transferul de sarcină în diferite zone ale electrodului.

Prin difuzie la suprafața electrodului, adionul (care nu posedă sarcina completă ze_0 a ionului din soluție) poate ajunge în zone de treaptă, colț și în sfîrșit într-un gol, pierzînd treptat moleculele de apă de hidratare și coordinînd în locul lor atomi de metal, sfîrșind prin a se integra în rețea.

Tabelul 4.9

Călduri de activare (kcal/mol) calculate la PIN, pentru transferul de sarcină $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ *și* $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, *din PHE în diverse zone ale electrodului*

Ionul hidratat	Zona				
	plană	treaptă	colț	loc vacant în treaptă	gol
Ag^+_{aq}	10	21	35	> 35	⩾ 35
Cu^{2+}_{aq}	130	180	>180	>180	⩾ 180

4.3.3. DETERMINAREA MECANISMULUI DE ELECTRODEPUNERE

Se pune întrebarea care dintre etapele consecutive adică transferul ionului prin interfață, difuzia adionului la suprafața electrodului spre zone de treaptă, colț, etc. controlează viteza procesului.

Cinetica electrodepunerii metalelor a fost studiată puțin și se explică prin dificultățile experimentale întîlnite. Mai întîi, așa cum s-a arătat, suprafața electrodului solid nu este uniformă (perfectă) și electrodepunerea pe dife-

rite porțiuni ale suprafeței decurge cu viteze diferite. În al doilea rînd, în procesul de depunere, suprafața electrodului variază cu timpul. Toate acestea generează reproductibilitatea slabă a rezultatelor și face dificilă stabilirea unor legi strict cantitative.

Se impune utilizarea unor metode de studiu a interfeței în regim de tranziție, menționate în capitolul 3 care să permită măsurători rapide, astfel încît suprafața catodului să rămînă practic neschimbată în cursul determinării.

În figura 4.5 este reprodusă schema unui montaj galvanostatic utilizat pentru cercetarea electrodepunerii.

Electrodul de studiat este conectat într-un circuit de electroliză legat în serie cu o rezistență mare R și o sursă de curent continuu. Rezistența are în circuit același rol ca și etapa determinantă de viteză într-o reacție de electrod, în sensul că determină mărimea curentului ce trece prin circuit și deci prin interfața metal-electrolit, supusă studiului. Deoarece rezistența interfeței dată de $d\eta/di$ este mică (valorează cîțiva ohmi) în comparație cu rezistența R (de ordinul M Ω), curentul ce trece prin interfață este practic neinfluențat de modificările de rezistență ale interfeței cu timpul, pe măsură ce supratensiunea η tinde spre valoarea sa maximă și deci curentul I rămîne constant. În aceste condiții se pot face măsurători ale variației potențialului cu timpul și se pot ajusta parametrii experimentali, astfel încît numărul total de ioni depuși pe suprafață să fie atît de mic (de exemplu circa, 10% dintr-un strat monomolecular) încît, în timpul măsurătorilor, suprafața electrodului să se modifice într-o măsură neglijabilă.

La stabilirea etapei determinante de viteză în cazul procesului de electrodepunere, pentru simplificare se va presupune că procesul constă din două etape: cea de transfer de sarcină (transferul ionului prin interfață pentru a forma adion pe o zonă plană) și cea de difuzie la suprafață a adionului spre zona de treaptă (sau alta, avantajoasă pentru încorporare).

În aceste condiții este necesar calculul variației în timp al concentrației medii a adionilor și apoi a variației potențialului cu timpul, presupunînd existența celor două secvențe de reacție și neglijînd încărcarea stratului dublu.

Să considerăm o zonă plană mărginită de două trepte paralele (fig. 4.6) către care se apropie reversibil un ion hidratat, care după adsorbție descrie o mișcare dezordonată terminată cu stabilirea într-o zonă de treaptă. La

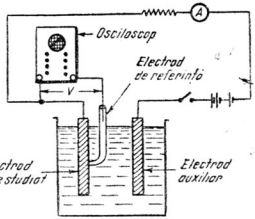


Fig. 4.5. Montaj galvanostatic pentru studiul mecanismului de reacție la electrodepunerea metalelor.

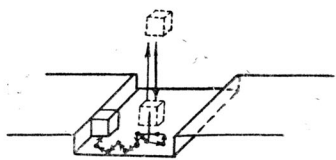


Fig. 4.6. Transferul de sarcină al ionului, urmat de difuzie superficială.

echilibru, concentrația c_e a adionilor este aceeași pe toată suprafața plană. Dacă la $t = 0$, circuitul de electroliză se închide, echilibrul se distruge, iar concentrația adionilor din zona plană, determinată de difuzia la suprafață și transferul de sarcină, se modifică, devenind mai mare decît concentrația de echilibru ; la zonele de treaptă însă, concentrația de echilibru se menține. Gradientul de concentrație ce apare între zona plană și zonele de treaptă determină deplasarea adionilor și fixarea lor la ultimele zone.

Să considerăm că, în timp ce se formează căderea de potențial la interfață, în zona plană există o densitate de curent medie, egală cu densitatea de curent constantă i, care s-a stabilit la închiderea circuitului și că la timpul t, concentrația medie a adionilor a devenit $\bar{c}_t$. Deoarece în timpul electrodepunerii, ionii sînt dirijați spre catod și fixați pe el, $\bar{c}_t > c_e$. Rezultă că perturbarea concentrației adionilor în urma închiderii circuitului se poate exprima prin diferența $\bar{c}_t - c_e$, care cauzează deplasarea adionilor de la punctele de sosire, pe zona plană, spre punctele acceptoare din zonele de treaptă ale suprafeței electrodului.

Pentru perturbări mici, fluxul de difuzie superficială J_{DS} (numărul de moli care atinge unitatea de suprafață în unitatea de timp) este direct proporțional cu diferența $\bar{c}_t - c_e$

$$J_{DS} = k(\bar{c}_t - c_e), \tag{4.25}$$

în care k este o constantă de proporționalitate.

Diferența dintre viteza medie cu care adionii sînt furnizați pe suprafață $(-i\,\mathfrak{F})$ și viteza de consumare a lor de pe zona plană prin difuzie la suprafață $k(\bar{c}_t - c_e)$, reprezintă creșterea de concentrație a adionilor cu timpul, în zona plană adică :

$$\frac{\mathrm{d}\bar{c}_t}{\mathrm{d}t} = -\frac{i}{\mathfrak{F}} - J_{DS} \tag{4.26}$$

sau

$$\frac{\mathrm{d}\bar{c}_t}{\mathrm{d}t} = -\frac{i}{\mathfrak{F}} - k(\bar{c}_t - c) ; \tag{4.27}$$

$-iF$/reprezintă un curent catodic, negativ prin convenție.

Ecuația diferențială se poate integra după rearanjarea ei : unde :

$$\frac{\mathrm{d}\bar{c}_t}{\mathrm{d}t} = -\left(\frac{i}{\mathfrak{F}} - kc_f\right) = -k\bar{c}_t = -(k\bar{c}_t + m), \tag{4.28}$$

$$m = \frac{i}{\mathfrak{F}} - kc_e. \tag{4.29}$$

Separarea variabilelor duce la expresia :

$$\frac{\mathrm{d}\bar{c}_t}{(k\bar{c}_t + m)} = -k\,\mathrm{d}t \tag{4.30}$$

sau :

$$\frac{\mathrm{d}(\bar{c}_t + m)}{(k\bar{c}_t + m)} = -k\mathrm{d}t. \tag{4.31}$$

După integrare se obține:

$$kc_t + m = A \exp(-kt), \tag{4.32}$$

unde A este constanta de integrare și pentru calcularea ei se reamintește că la $t = 0$, concentrația adionilor este c_e. Dar la $t = 0$, $e^{-kt} = 1$, astfel că:

$$A = kc_e + m. \tag{4.33}$$

Înlocuind constanta de integrare și parametrul m cu valorile date de relațiile (4.33) și (4.29), obținem:

$$k\bar{c}_t + \frac{i}{\mathcal{F}} - kc_e = \frac{i}{\mathcal{F}} \exp(-kt), \tag{4.34}$$

de unde:

$$\bar{c}_t - c_e = -\frac{i}{k\mathcal{F}} [1 - \exp(-kt)]. \tag{4.35}$$

Pentru procese catodice, $i < 0$ și deci $\bar{c}_t - c_e > 0$; concentrația adionilor crește cu timpul și tinde spre o valoare staționară, care se obține prin punerea condiției $t \to \infty$ în ecuația (4.35). Se vede că regimul staționar este atins mai repede cu cît este mai mare densitatea de curent.

Să trecem acum la calculul variației potențialului sau a supratensiunii η_t în funcție de timp.

Pentru aceasta vom considera din nou că densitatea de curent i este alcătuită din două componente: i_{sd}, densitatea de curent datorată încărcării stratului dublu și $i_{\mathcal{F}}$, de natura faradaică, rezultată de pe urma transferului de sarcină:

$$i = i_{sd} + i_{\mathcal{F}}. \tag{4.36}$$

Mărimea i_{sd} poate fi corelată cu capacitatea diferențială C a stratului dublu, corespunzătoare supratensiunii η_t la timpul t:

$$i_{sc} = C \frac{\mathrm{d}\eta_t}{\mathrm{d}t}. \tag{4.37}$$

Reamintim că densitatea de curent faradaică este dată de diferența dintre densitățile de curent de deelectronare și de electronare (depunere): $i_{\mathcal{F}} = \vec{i} - \overleftarrow{i}$.

Introducînd expresiile celor două densități de curent componente obținute, ținînd seama de modelul formării adionilor, pentru condiții apropiate de starea de echilibru, se ajunge la expresia:

$$i_{\mathcal{F}} = i_0 \left(\frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F}\eta_t}{RT} \right). \tag{4.38}$$

Înlocuind valorile lui i_{sd} și $i_{\mathcal{F}}$, în ecuația (4.36), se obține:

$$i = C \frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}t} + i_0 \left(\frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F}\eta_t}{RT} \right). \tag{4.39}$$

Ecuația (4.39) permite calculul variației în timp a supratensiunii. Ea va fi prelucrată pentru două variante de reacție și anume cînd *edv* este transferul de sarcină și respectiv difuzia superficială a adionilor.

Să considerăm prima variantă. Dacă etapa de transfer de sarcină este cea care controlează viteza de reacție de electrodepunere, urmează că difuzia superficială a adionilor din zona plană spre zonele de treaptă va fi în quasi-echilibru și deci concentrațiile c_e și $\bar{c}_t$ vor fi practic egale:

$$c_e \approx \bar{c}_t \quad \text{și} \quad \frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} \approx 0. \tag{4.40}$$

În aceste condiții, ecuația (4.39) devine:

$$i = C\frac{\mathrm{d}\eta_t}{\mathrm{d}t} + i_0\frac{\mathcal{F}\eta_t}{RT}. \tag{4.41}$$

Cînd s-a atins regimul staționar, la $t \to \infty$, supratensiunea staționară η_∞, pentru transferul de sarcină determinant de viteză, este dat de relația:

$$\eta_\infty = \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \frac{i}{i_0}. \tag{4.42}$$

Combinarea ecuațiilor (4.41) și (4.42) conduce la expresia:

$$\frac{\mathrm{d}\eta_t}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathcal{F} i_0}{RTC}(\eta_\infty - \eta_t). \tag{4.43}$$

Fracția din fața parantezei are dimensiunea timp^{-1}. Dacă introducem notația:

$$\frac{RTC}{\mathcal{F} i_0} = \tau_{tr} \tag{4.44}$$

și separăm variabilele, ecuația (4.43) devine:

$$\frac{\mathrm{d}(\eta_\infty - \eta_t)}{\eta_\infty - \eta_t} = -\frac{1}{\tau_{tr}}\mathrm{d}t, \tag{4.45}$$

iar după integrare obținem:

$$\eta_\infty - \eta_t = A \exp(-t/\tau_{tr}). \tag{4.46}$$

Constanta de integrare A devine egală cu η_∞, deoarece la $t = 0$, $\exp(-t\tau_{tr}) = 1$, iar $\eta_t = 0$ (sistemul fiind în echilibru, supratensiunea este zero — înainte de impunerea curentului constant). Rezultă că variația supratensiunii cu timpul este dată de expresia:

$$\eta_t = \eta_\infty[1 - \exp(-t/\tau_{tr})], \tag{4.47}$$

care este analogă cu ecuația care descrie variația în timp a diferenței de potențial V_t de-a curmezișul unui condensator plan-paralel, atunci cînd este încărcat cu un curent constant:

$$V_t = V_\infty[1 - \exp(-t/\tau)]. \tag{4.48}$$

Matematic, ambele ecuații exprimă faptul că valoarea staționară η_∞ sau V_∞ se atinge numai după un timp infinit $t \to \infty$, dar practic, procesul de variație al potențialului de la valoarea inițială de echilibru la valoarea finală a stării staționare se apreciază pe date arbitrare. Astfel, în cazul încărcării condensatorului plan-paralel, timpul de creștere se definește ca timpul

necesar pentru ca exponentul t/τ să devină unitar. Aceasta înseamnă că ecuația (4.48) devine:

$$\frac{V_t}{V_\infty} = 63\%. \tag{4.49}$$

Transpunînd același criteriu și în procesul de electrodepunere al metalului:

$$\frac{\eta_t}{\eta_\infty} = 63\% \tag{4.50}$$

dacă:

$$t = \tau_{tr} = \frac{RTC}{\mathcal{F} i_0}. \tag{4.51}$$

Atunci, cînd

$$t = 4\tau_{tr} = 4RTC/\mathcal{F} i_0, \tag{4.52}$$

$$\frac{\eta_t}{\eta_\infty} = 98{,}2\%. \tag{4.53}$$

Folosind ecuațiile (4.51) și (4.52) este posibil să se indice timpul în care supratensiunea atinge 63 sau 98,2% din valoarea ei finală. Deci se poate calcula timpul de creștere al procesului de electrodepunere sau timpul necesar pentru a atinge o valoare practic egală cu valoarea staționară.

Compararea datelor teoretice cu cele experimentale arată că supratensiunea staționară este atinsă practic de aproape zece ori mai încet decît prevede teoria bazată pe varianta care consideră transferul de sarcină ca *edv*. Concluzia care se impune este că transferul de sarcină nu poate fi etapa care determină viteza procesului de electrodepunere.

Să analizăm varianta în care difuzia adionilor la suprafața electrodului constituie etapa determinantă de viteză și să reprezentăm procesul de electrodepunere conform schemei redate în figura 4.7.

În acest caz, evident că:

$$\bar{c}_t \neq c_e \quad \text{și} \quad \frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} \neq 0, \tag{4.54}$$

iar densitatea de curent totală va fi dată de ecuația (4.39):

$$i = C\,\frac{\mathrm{d}\eta_t}{\mathrm{d}t} + i_0\left(\frac{\bar{c}_t - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F}\,\eta_t}{RT}\right). \tag{4.39}$$

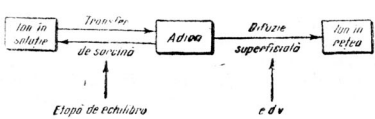


Fig. 4.7. Procesul de electrodepunere.

Întrucît i_{sd} este maximă imediat după închiderea circuitului, după care tinde asimptotic spre zero, rezultă că la orice timp t, care depășește timpul de încărcare a stratului dublu,

$$C \frac{\mathrm{d}\,\eta_t}{\mathrm{d}t} \approx 0 \tag{4.55}$$

În aceste condiții:

$$i = i_0 \left(\frac{\overline{c_t} - c_e}{c_e} + \frac{\mathcal{F}\eta_t}{RT} \right) \tag{4.56}$$

și înlocuind pe $\overline{c_t} - c_e$ cu expresia dată de ecuația (4.35) rezultă:

$$\frac{i}{i_0} = -\frac{i}{\mathcal{F} k c_e} [1 - \exp(-kt)] + \frac{\mathcal{F}}{RT} \eta_t, \tag{4.57}$$

de unde:

$$\eta_t = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0} + \frac{RTi}{\mathcal{F}^2 k c_e} [1 - \exp(-kt)]. \tag{4.58}$$

Ca și în varianta precedentă, supratensiunea staționară se obține punînd condiția $t \to \infty$, cînd

$$\eta_\infty = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{i}{k c_e}. \tag{4.59}$$

Combinînd această ecuație cu relația (4.58) se obține:

$$\eta_t = \eta_\infty - \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{i}{k c_e} \exp(-kt) \tag{4.60}$$

sau după logaritmare și rearanjare:

$$\ln (\eta_t - \eta)_\infty = -\ln \left(\frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{i}{k c_e} \right) - kt. \tag{4.61}$$

Această ecuație corelează supratensiunea cu timpul, atunci cînd difuzia superficială este *edv.* Timpul de creștere τ_{sd} se calculează pentru condiția cînd exponentul ecuației (4.60) este unitate și cînd:

$$\tau_{sd} = \frac{1}{k}. \tag{4.62}$$

Pentru a calcula pe τ_{sd} este necesară evaluarea lui k, ce se poate obține din reprezentarea grafică a lg $(\eta_t - \eta_\infty)$, în funcție de t (fig. 4.8).

Din valoarea ordonatei la origine se poate calcula și concentrația de echilibru c_e.

În tabelul 4.10 sînt date valorile lui c_e în funcție de densitatea de curent, iar în tabelul 4.11, în funcție de natura suprafeței electrodului.

Introducînd valorile lui c_e în ecuația (4.59) se calculează i_0; valorile astfel obținute concordă cu datele experimentale, cînd transferul de sarcină este etapa determinantă de viteză.

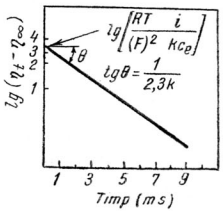


Fig. 4.8. Reprezentarea lg $(\eta_{t_0} - \eta_\infty)$ în funcție de timp.

Tabelul 4.10

Concentrația de echilibru C_e a adionilor la electrodepunerea argintului în condiții nu prea depărtate de echilibru

i(mA · cm^{-2})	C_e(moli · cm^{-2})	τ_{sd}(μS)
4,5	3,3 · 10^{-11}	342
6,3	2,1 · 10^{-11}	187
8,9	2,6 · 10^{-11}	156
15,0	2,3 · 10^{-11}	96
22,6	3,2 · 10^{-11}	75
44,7	5,8 · 10^{-11}	53
62,6	1,1 · 10^{-11}	22

Tabelul 4.11

Variația concentrației de echilibru C_e a adionilor, în funcție de pretratamentul catodului, la depunerea argintului

Pretratamentul electrodului	C_e (moli · cm^{-2})
Călire în H_2	90 · 10^{-11}
Călire în He	3 · 10^{-11}
anodizare pulsatoare	160 · 10^{-11}
decapare în soluție	15 · 10^{-11}

4.3.4. CONTRIBUȚIA TRANSFERULUI DE SARCINĂ ȘI A DIFUZIEI SUPERFICIALE LA SUPRATENSIUNEA TOTALĂ A ELECTRODEPUNERII, ÎN STARE STAȚIONARĂ

S-a arătat că supratensiunea staționară η_∞ pentru o reacție care constă din două etape (transfer de sarcină și difuzie la suprafață) atunci cînd supratensiunile sînt mici, este dată de ecuația (4.59):

$$\eta_\infty = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{i}{kc_e} \tag{4.59}$$

Dacă produsul kc_e este mare ($k \to \infty$), termenul al doilea devine neglijabil în comparație cu primul și ecuația devine:

$$\eta_\infty = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0}. \tag{4.63}$$

Relația 4.63 reprezintă aproximația uzuală a supratensiunii, pentru cîmpuri mici, pentru cazul reacției de transfer de sarcină într-o singură etapă; în consecință, atunci cînd k este mare, supratensiunea electrodepunerii este determinată de etapa de transfer de sarcină. Rezultă că în suma din membrul drept al relației (4.58), termenul $\frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0}$ reprezintă contribuția transferului de sarcină la supratensiunea totală și deci se poate scrie:

$$\eta_{tr,\infty} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{i}{i_0} \tag{4.64}$$

Termenul al doilea conține parametrul k de difuzie superficială a adionilor și trebuie deci să reprezinte contribuția supratensiunii de difuzie η_{ids} la supratensiunea totală, adică:

$$\eta_{ids,\infty} = \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{l}{kc_e}, \tag{4.65}$$

de unde:

$$\eta_{i\infty} = \eta_{ir,\infty} + \eta_{ids,\infty}. \tag{4.66}$$

Se vede că supratensiunea staționară totală $\eta_{i\infty}$ constă din doi termeni a căror mărime relativă depinde de valoarea parametrului kc_e.

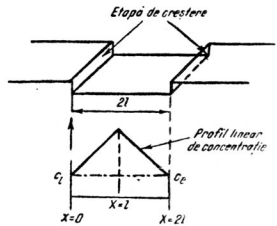


Fig. 4.9. Reprezentarea profilului linear al concentrației adionului.

La supratensiuni totale mici, pentru unele sisteme, difuzia superficială este determinantă de viteză. În aceste cazuri, kc_e trebuie să fie mic, pentru a satisface condiția $\eta_{ids,\infty} \gg \eta_{ir,\infty}$.

La supratensiuni mari, în schimb parametrul de difuzie k, dependent de supratensiune, poate deveni destul de mare, ceea ce determină neglijarea termenului al doilea din relația (4.59) (c_e fiind concentrația de echilibru, trebuie să fie independentă de supratensiune).

Forma acestei dependențe poate fi dedusă în felul următor: Se presupune o variație liniară a concentrației adionului cu distanța de la trepte (fig. 4.9) și conform primei legi a lui Fick, fluxul de difuzie superficială este dat de relația:

$$J_{DS} = -\frac{D}{l}(c - c_e), \tag{4.67}$$

în care c_l reprezintă concentrația adionului din linia mediană a celor două trepte de creștere, iar c_e — concentrația de echilibru a adionului la treaptă. Ecuația (4.67) poate fi scrisă și sub forma:

$$J_{DS} = -\frac{D}{l/2}\left(\frac{c_l + c_e}{2} - c_e\right), \tag{4.68}$$

iar în cazul unei variații lineare a concentrației adionului cu distanța de la treptele de creștere,

$$\frac{c_l + c_e}{2} = \bar{c}_l, \tag{4.69}$$

unde $\bar{c}_l$ este concentrația medie a adionului. Deci:

$$J_{DS} = -\frac{D}{l/2}(\bar{c}_l - c_e), \tag{4.70}$$

de unde, notînd:

$$k = -\frac{D}{l/2} \tag{4.71}$$

rezultă:

$$J_{DS} = k(\bar{c}_l - c_e), \tag{4.72}$$

care este expresia folosită anterior în ecuația (4.27).

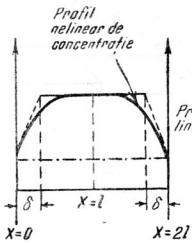


Fig. 4.10. Reprezentarea profilului neliniar al concentrației adionului.

Dacă în continuare se consideră, că profilul liniar de concentrație este relaxat (fig. 4.10), atunci $l/2$ nu va mai reprezenta o pătrime din distanța dintre trepte, ci chiar grosimea efectivă δ a stratului de difuzie, unde concentrația variază linear:

$$k = -D/\delta. \tag{4.73}$$

O analiză a variației concentrației adionilor arată că δ descrește cu supratensiunea și, în consecință, parametrul k crește. La un moment dat, k este atît de mare încît termenul al doilea din ecuația (4.59) devine neglijabil în comparație cu primul și viteza reacției de electrodepunere este controlată de etapa de transfer de sarcină.

În tabelul 4.12 se arată modul în care valorile lui k și i_0 influențează etapa determinantă de viteză pentru densități de curent diferite, în cazul sistemului $Cu-Cu^{2+}$ și în funcție de natura suprafeței electrodului.

Menționăm că în cele relatate electrocristalizarea a fost abordată pe baza următoarei aproximări: s-a presupus că atît c_s cît și $\bar{c}_s$ sînt mici și, în consecință, nu s-a luat în considerare faptul că, din cauza acoperirii parțiale cu adioni, ionii care traversează stratul dublu au la dispoziție doar fracțiunea liberă $(1 - \theta)$ din suprafața electrodului. În plus este cunoscut faptul că la procesele caracterizate prin valori mici ale densității curentului de schimb, polarizabilitatea este apreciabilă, ceea ce antrenează supratensiuni mari (adică o depărtare pronunțată de la starea de echilibru) chiar și la densități de curent mici.

Tabelul 4.12

Densitatea de curent de schimb, parametrul k și etapa determinantă de viteză în funcție de suprafața electrodului pentru sistemul $Cu-Cu^{2+}$

Natura suprafeței electrodului	Densitate de curent de schimb i_0	Densitate mică de curent		Densitate mare de curent	
		Parametrul de difuziune superficială k	Etapa determinantă de viteză	Parametrul de difuzie superficială k	Etapa determinantă de viteză
Electrodepusă	mică	mare	transferul de sarcină și difuzia superficială	foarte mare	transferul de sarcină
Călită în He	mare	mic	difuzia superficială	foarte mare	transferul de sarcină
Călită în H_2	mare	mic	difuzia superficială	foarte mare	transferul de sarcină
Peliculă de oxid	mică	mare	transferul de sarcină și difuzia superficială	foarte mare	transferul de sarcină

Supratensiunea de cristalizare este asociată cu formarea germenilor de cristalizare și creșterea formațiunilor cristaline preexistente, adică avansarea treptelor.

Pentru înțelegere se apelează la analogia cu fenomenul de cristalizare obișnuită, rolul suprasaturării fiind preluat de supratensiunea de cristalizare. Inițierea germenilor va necesita o supratensiune de cristalizare mare, echivalentă cu o suprasaturare mare, iar creșterea formațiunilor cristaline preexistente, o supratensiune de cristalizare mică, echivalentă cu o suprasaturare mică.

În 1931 cînd Erdey — Gruz și Volmer au publicat lucrarea referitoare la teoria electrocristalizării, mecanismul creșterii cristalelor prin dislocări elicoidale, la suprasaturări foarte mici, nu era cunoscut; el a fost elaborat după 1949 de către Burton, Cabrera și Frank și astfel se explică faptul că Erdey — Gruz și Volmer propuneau ca etapă lentă a procesului de electrocristalizare, formarea germenilor.

Să considerăm un cristal ideal, lipsit de imperfecțiuni de rețea și dislocări. În figura 4.11 *a*, *b*, *c* se arată schematic formarea unor germeni (nuclee) mono-, bi- și tridimensionali. Dacă etapa determinantă de viteză este creșterea germenilor bidimensionali, viteza de formare w_2 (număr de germeni pe unitatea de suprafață) este de forma:

$$w_2 = c \exp(-\pi f a^2 / z e_0 k T \eta_{k,2}), \tag{4.74}$$

unde: f este forța de legătură a unui atom în rețea; a — limita energiei libere; e_0 — sarcina elementară; z — valența, k — constanta lui Boltzmann; T — temperatura absolută; $\eta_{k,2}$ — supratensiunea necesară formării germenilor bidimensionali.

Ecuația (4.74) poate fi transcrisă ca o simplă relație dintre densitatea de curent și supratensiunea $\eta_{k,2}$:

$$\log |i| = -A \frac{1}{|\eta_{k,2}|} + B, \tag{4.75}$$

unde A și B sînt constante. Vermilyea (1956), plecînd de la modelul cristalului ideal propus de Erdey — Gruz și Volmer ajunge la aceeași ecuație.

În electrocristalizare, supratensiunea (și deci suprasaturarea) trebuie să depășească forțele care tind să distrugă germenii înainte de a atinge dimensiunile critice care să le confere stabilitate.

Nucleul se formează prin asamblarea mai multor adatomi. Dacă supratensiunea este prea mică, probabilitatea ca nucleul să se formeze este mică

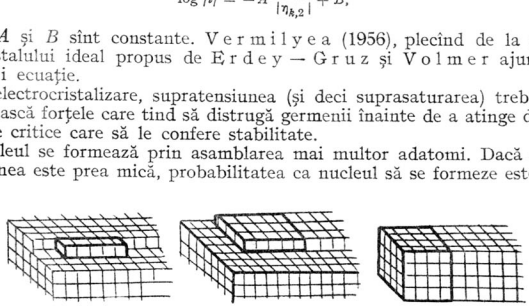


Fig. 4.11. Reprezentarea schematică a germenilor:
a — monodimensionali; *b* — bidimensionali și *c* — tridimensionali.

și procesul poate să continue numai prin creșterea germenilor preexistenți. La valori suficient de mari ale supratensiunii, numărul de germeni și densitatea de curent cresc conform ecuației (4.75), verificată de B u d e v s k i și colaboratorii săi.

Creșterea unei fețe plane poate fi de asemenea interpretată, în ipoteza unui cristal ideal, ca o continuă creștere a planurilor rețelei. O supratensiune mare este necesară pentru inițierea planului, care ulterior avansează la supratensiuni mai mici decît cea necesară nucleației germenilor bi-dimensionali.

Cercetările au arătat că formarea fiecărui plan monoatomic pe suprafață necesită pulsuri potențiostatice a căror durată trebuie să fie cel puțin egală cu perioada de formare τ a germenului. Numărul de germeni formați crește proporțional cu $\log \tau$ și invers proporțional cu $\eta_{i,k,2}$ (fig. 4.12).

O expresie formal similară ecuației (4.75) a fost dedusă de E r d e y — G r u z și V o l m e r pentru a corela supratensiunea necesară formării germenilor tri-dimensionali $\eta_{i,k,3}$ cu densitatea de curent:

$$\log |i| = -A \frac{1}{\eta_{i,k,3}^2} + B. \tag{4.76}$$

Determinarea experimentală a lui $\eta_{i,k,3}$ cere ca structura substratului să nu poată fi continuată de metalul care se depune, condiție satisfăcută numai cînd depunerea este inițiată pe platină, tantal, oțel inoxidabil și, în general, pe catozi confecționați din metale acoperite cu filme care inhibă adsorbția oxigenului sau cu oxizi metalici.

Verificări ale ecuației (4.76) pentru același material depus ca și substratul catodic au fost efectuate de E i c h k o r n, S c h l i t t e r și F i s c h e r.

Imperfecțiunile cristalelor reale și în special treptele sînt extrem de importante în creșterea cristalelor. Atunci cînd sînt alcătuite din straturi monoatomice, treptele nu sînt vizibile la microscop, dar atunci cînd sînt constituite din mii de straturi monoatomice, pot fi puse în evidență pe această cale.

Cînd în evoluția cristalului, treapta a atins limitele electrodului, creșterea nu încetează deoarece suprafețele reale de depunere ale cristalelor-suport prezintă defecte care pot iniția noi trepte. În acest sens pot fi menționate dislocările de forfecare, ce progresează prin rotirea muchiei (mișcare helicoidală) (fig. 4.13). Atunci cînd se întîmplă ca mai multe dislocări să inter-

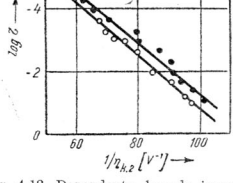


Fig. 4.12. Dependența $\lg \tau$ de inversul supratensiunii. $1/\eta_{i,k,2}$ pe fața (100) a unui monocristal perfect de argint; (măsurători pe doi electrozi distincți).

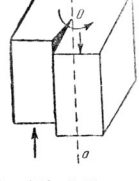


Fig. 4.13. Inițierea unei trepte; dislocația elicoidală.

acționeze, coliziunea a două trepte cu dezvoltare helicoidală în sens contrar poate duce la creșterea în dublă spirală a cristalelor.

În cursul electrocristalizării, fețele cristalelor caracterizate prin indici cristalografici diferiți au viteze de creștere diferite; viteza de depunere diferită pe diversele fețe ale cristalului are o consecință aparent paradoxală, și anume: fețele care au viteze de creștere mari tind să dispară, iar cele caracterizate prin viteze de creștere mici tind să se dezvolte (fig. 4.14).

Fig. 4.14. Modalitatea de creștere a fețelor cristalelor.

Uneori se întîlnesc dezvoltări cristaline complicate și spectaculoase, cum sînt dendritele și viskerii a căror formare are importante implicații practice. Astfel, în cazul surselor de curent electrochimice, dendritele pot străpunge și deteriora membranele separatoare dintre electrozi și cauza scurtcircuitarea sursei, iar în cazul depunerii pulberilor metalice apariția lor prejudiciază calitatea depozitului.

4.3.6. DESCĂRCAREA SIMULTANĂ A IONILOR HIDROGEN ȘI A CATIONILOR

La stabilirea unei ordini în care s-ar descărca mai mulți ioni prezenți în soluție, un prim criteriu ar fi valoarea potențialului reversibil de electrod.

La electroliza soluțiilor apoase trebuie să se țină seamă de existența în soluție a ionilor hidrogen, a căror concentrație determină *p*H-ul soluției și de aceea, electroliza soluțiilor apoase trebuie privită ca o electroliză a cel puțin doi cationi: a ionului M^{z+} și a ionului H^+; descărcarea unuia sau altuia va depinde de poziția metalului în seria potențialelor normale.

Metalele cu potențiale normale pozitive, situate în seria tensiunilor normale după hidrogen se vor descărca întîi, fără o descărcare simultană a hidrogenului. Descărcarea hidrogenului va deveni posibilă după depășirea curentului-limită al ionului metalic considerat și la atingerea potențialului de descărcare al hidrogenului.

Metalele care se găsesc la începutul seriei tensiunilor normale, de la potasiu la magneziu, aluminiu, mangan, prezintă un potențial normal atît de negativ încît nu numai în soluții acide, dar chiar și în soluții neutre, întregul proces de electroliză constă în descărcarea hidrogenului. Datorită descărcării hidrogenului, stratul de soluție din vecinătatea catodului se îmbogățește în ioni OH^-, adică devine alcalin. În cazul cînd cationul metalului consiederat formează cu ionii OH^- un hidroxid greu solubil, acesta va precipita (de exemplu, la electroliza unei soluții de săruri de magneziu, bariu sau aluminiu). Dacă dimpotrivă, hidroxidul metalului este solubil, el rămîne în soluție și concentrația lui crește treptat, cu durata electrolizei. În aceasta constă, de exemplu, principiul fabricării hidroxidului de sodiu prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu pe catod solid.

Metalele din seria tensiunilor normale situate între zinc și hidrogen ocupă o situație intermediară; cele mai negative dintre ele nu ar trebui să se descarce nici din soluții neutre. De exemplu, zincul, al cărui potențial normal

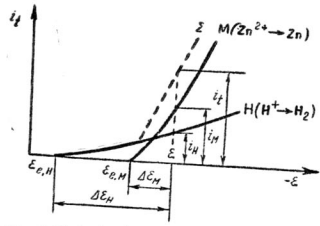


Fig. 4.15. Curbe de polarizare ale metalului și hidrogenului.

este —0,763 V este mai negativ decît potențialul de descărcare reversibil al ionilor de hidrogen, în mediu neutru, —0,415 V; dar, deoarece descărcarea ionilor hidrogen pe catod de zinc se face cu supratensiune mare (η crește cu densitatea de curent, conform relației T a f e l), descărcarea zincului concomitent cu descărcarea unei mici cantități de hidrogen este posibilă nu numai în soluții neutre, dar chiar și în soluții acide.

În figura 4.15 sînt prezentate curbele de polarizare ale metalului M și hidrogenului. După cum se observă, potențialul de echilibru al metalului $\varepsilon_{e,M}$ este mai negativ decît $\varepsilon_{e,H}$ și reducerea hidrogenului decurge cu o supratensiune $\Delta\varepsilon_H$ mai mare decît $\Delta\varepsilon_M$ a metalului. Atîta timp cît potențialul electrodului este mai pozitiv decît $\varepsilon_{e,H}$, nici hidrogenul nici metalul nu se pot reduce; dacă potențialul are o valoare situată între $\varepsilon_{e,H}$ și $\varepsilon_{e,M}$ se reduce numai hidrogenul, iar la valori ε mai negative decît $\varepsilon_{e,M}$, se vor reduce ambii.

În aceste condiții, densitatea de curent totală i_t este dată de suma densităților de curent ale reacțiilor de reducere:

$$i_t = i_H + i_M. \tag{4.77}$$

Curba de polarizare rezultantă Σ se poate obține prin însumarea ordonatelor curbelor de polarizare H și M. La potențialul catodic ε, metalul se va reduce cu viteza corespunzătoare lui i_M, iar hidrogenul, cu i_H. și graficul permite determinarea randamentului de curent:

$$r_M = \frac{i_M}{i_t} \cdot 100. \tag{4.78}$$

Diagramele de acest gen permit determinarea cantitativă a modului în care se modifică raportul i_M/i_H, atunci cînd potențialul variază; astfel mărimea pH-ului soluției deplasează $\varepsilon_{e,H}$ și curba de polarizare H spre valori mai negative (pe diagramă spre dreapta), ceea ce se soldează cu creșterea randamentului de curent al metalului la un potențial dat. Un efect similar îl are și creșterea concentrației ionilor M^{z+}, deoarece $\varepsilon_{e,M}$ se deplasează spre sensul pozitiv al potențialelor. Cum randamentul de curent al hidrogenului este:

$$r_H = \frac{i_H}{i_t} \cdot 100 \tag{4.79}$$

rezultă:

$$\frac{r_M}{r_H} = \frac{i_M}{i_H}. \tag{4.80}$$

Valorile potențialelor de descărcare a două metale pot fi apropiate în următoarele trei cazuri :

1. Potențialele normale sînt aproximativ egale, iar supratensiunile mici. Astfel, potențialele normale ale plumbului și staniului sînt respectiv egale cu $-0{,}126$ V/EHN și $-0{,}140$ V/EHN, adică diferă între ele numai cu 0,014 V ; descărcarea lor făcîndu-se cu o supratensiune neglijabilă este suficientă o mică variație a concentrației ionilor pentru ca depunerea simultană să poată avea loc, dintr-o soluție de cloruri sau fluoroboruri. În soluție acidă este posibilă și descărcarea simultană a hidrogenului, dar pentru că hidrogenul prezintă o supratensiune mare, atît pe plumb cît și pe staniu, descărcarea lui este neglijabilă.
2. Potențialele normale sînt diferite, dar supratensiunea ambelor cationi diferă suficient încît să compenseze această diferență. Ca de exemplu, depunerea zincului și a nichelului într-o soluție amoniacală, la 20°C ; Descărcarea nichelului se face cu o supratensiune apreciabilă, ceea ce determină deplasarea potențialului de descărcare cu aproximativ 0,3 V spre valori mai negative și, în acest caz, depunerea zincului se produce simultan cu depunerea nichelului.
3. Diferențele potențialelor normale și ale supratensiunilor se compensează prin diferența activității ionilor. Astfel, potențialele normale ale cuprului și cadmiului, respectiv ale cuprului și zincului sînt depărtate unele de altele. Totuși potențialele lor de descărcare pot fi apropiate, prin modificarea corespunzătoare a activității ionilor lor în soluție, prin formarea de săruri complexe (cianuri etc.).

Reducerea simultană a două metale se aseamănă cu reducerea paralelă a unui metal cu hidrogenul. Deosebirea esențială constă în faptul că prin reducerea paralelă a două sau mai multe metale se obțin aliaje.

4.4 LUSTRUIREA ELECTROLITICĂ

4.4.1. INTRODUCERE

Lustruirea electrolitică se bazează pe dizolvarea anodică a metalelor sau a unor semiconductoare, excrescențele de pe suprafețele acestora fiind atacate mai rapid decît concavitățile. Piesa ce urmează să fie lustruită constituie aproape invariabil anodul unei celule de electroliză, alimentate cu un curent continuu sau pulsant ; din acest motiv, procedeul se mai numește și lustruire anodică. Dizolvarea selectivă și deci o lustruire eficientă, sînt posibile uneori și cu un curent variabil sau, în particular cu un curent alternativ.

S-a menționat că în prezența unei mari densități de curent catodic, natura depunerii metalice se depărtează de caracterul cristalografic evident, formîndu-se mulți germeni cu aspect microcristalin, ceea ce conferă luciul macroscopic al stratului depus. Același efect s-a menționat și în prezența unor compuși superficial activi (agenți de luciu).

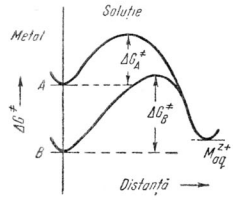


Fig. 4.16. Profilul variației de entalpie liberă la solvatarea atomilor metalici avînd așezări diferite.

Urmărind fenomenul la polarizarea anodică a metalului, se constată că mărirea densității de curent anodic se soldează cu obținerea unor suprafețe gravate. Dacă potențialul depășește ε_F, corespunzător lui i_{max} (v. fig. 6.30), metalul se pasivează; în stare pasivă, viteza de dizolvare a metalului este controlată de viteza de difuzie a ionilor metalici din rețea sau de viteza de difuzie a liganzilor de solvatare spre metal prin stratul pasivant de pe metal. Dizolvarea lentă a metalului pasiv produce o suprafață lucioasă. De asemenea, suprafața metalului devine lucioasă și dacă dizolvarea se desfășoară în condiții de curent limită.

Toate condițiile menționate mai sus, legate de obținerea unor suprafețe lucioase, caracterizează depunerea sau dizolvarea necristalografică a metalelor.

De obicei, viteza de reacție prin stratul dublu electric este determinată de profilul de entalpie liberă, care variază de-a lungul suprafeței de la un punct la altul. În figura 4.16 este reprezentată variația de entalpie liberă ce însoțește solvatarea a doi atomi de metal (A și B), care interacționează în mod diferit cu rețeaua. Atomul A se găsește într-o zonă activă (muche sau colț) și este mai bogat în energie decît B, aflat într-o zonă mai puțin activă (zonă plană), caracterizată printr-un număr maxim de interacțiuni cu atomii învecinați. Deoarece atomul A are de escaladat o barieră energetică $\Delta G_A^{\neq}$ mai mică decît atomul B, solvatarea lui este mai ușoară; se mai poate afirma că atomii de tip B sînt mai nobili și dizolvarea lor necesită un potențial superior, în comparație cu atomii de tip A.

Dacă se potrivesc astfel condițiile de lucru încît viteza reacției de dizolvare să nu depindă de etapa de transfer de sarcină $M \rightarrow M^{z+}$ de-a curmezișul stratului dublu electric, ci de difuzie, se obține un proces de desfășurare necristalografică. La depunerea catodică lucioasă, controlul difuziv se realizează prin difuzia superficială a ad-ionilor pe suprafața metalului, deși el se poate atinge și prin difuzia normală pe suprafața metalului, într-un strat de electrolit, de o grosime dată; acest din urmă caz se întîlnește și la dizolvarea anodică în condiții de curent limită (supratensiune de concentrație).

Lustruirea anodică pe suprafețe pasivate este condiționată de difuzia ionilor prin filmul de oxid pasivant. Dizolvarea nu are loc de pe centre de tip A ci e determinată de apariția unor vacanțe în rețeaua de oxid de pe suprafața metalului; asemenea vacanțe au o distribuție mai mult sau mai puțin dezordonată în filmul pasiv. De aceea se poate afirma că suprafețele lucioase se obțin la depunerea sau dizolvarea necristalografică, dezordonată a metalelor.

4.4.2. CARACTERISTICILE ȘI CONDIȚIONĂRILE LUSTRUIRII ELECTROLITICE

Spre deosebire de lustruirea mecanică, care conferă o suprafață netedă sub aspect macroscopic, în schimbul unei structuri granulare, fragmentate pe o adîncime de cîteva zeci de microni, al unui preț mai ridicat și al unui

consum de timp mai mare, lustruirea electrolitică (anodică sau electrolustruirea) este capabilă să producă suprafețe ce rivalizează ca aspect cu acelea oferite de lustruirea mecanică, dar lipsite de tensiuni și mult mai apropiate de suprafața chimic pură.

Întrebuințat întîi către sfîrșitul deceniului al 4-lea, al secolului nostru, procedeul a căpătat o răspîndire rapidă la scară comercială, în special la finisarea aliajelor de aluminiu și a oțelurilor inox (18 Cr-8 Ni).

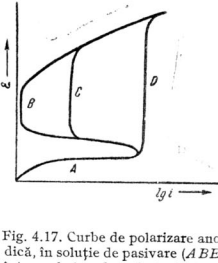


Fig. 4.17. Curbe de polarizare anodică, în soluție de pasivare (*ABE*) într-o baie de electrolustruire (*ACE*) și într-un electrolit în care dizolvarea are loc în stratul Jacquet (*ADE*).

Curba de polarizare a metalului introdus într-o baie de lustruire electrolitică este redată în figura 4.17 alături de curba de pasivare. După depășirea maximului de curent, metalul se pasivează, dar compoziția băii este astfel aleasă încît stratul pasiv să nu evolueze. Grosimea filmului pasiv nu depășește cîteva straturi atomice, dizolvarea metalului continuînd de-a curmezișul lui, la curent constant, în zona *B* ori *C*. La potențiale mai pozitive (zona *E*), degajarea concomitentă de oxigen, cauzează alături de lustruire, și cavitația piesei metalice.

Înainte de instalarea pasivării, în multe băi de electrolustruire se observă constituirea unui strat de difuzie gros, bogat în cationi, numit strat Jacquet, care promovează netezirea macroscopică a suprafeței.

Cole și Hoar afirmă că densitatea de curent limită i_l care se stabilește în urma difuziei prin acest strat, controlează grosimea filmului pasivant, deși o asemenea densitate de curent anodic, mare (*C* sau *D*, în fig. 4.17) depășește cu mult valorile curenților limită corespunzători stării pasive. Într-adevăr, deoarece deseori filmul de oxid pasiv, la echilibru, este caracterizat printr-un gradient de potențial constant $(d\varepsilon/dx)_{film}$, rezultă că dizolvarea feței exterioare continuă pînă la limita la care căderea ohmică R_{film} egalează produsul dintre grosimea x a filmului și gradientul de potențial:

$$i_l R_{film} = x \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_{film}. \tag{4.81}$$

Dar cum rezistența filmului pe unitatea de suprafață $R_{film} = x\rho$ (unde ρ este rezistivitatea lui), se mai obține:

$$i_l = \frac{1}{\rho}\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{film} \tag{4.82}$$

Se vede că într-adevăr i_l nu depinde direct de grosimea filmului, ceea ce se și constată la grosimi > 50 Å; dimpotrivă, la grosimi de 3—10Å, dependența de grosime se manifestă indirect, prin ρ și $(d\varepsilon/dx)_{film}$, care variază cu x. Asta înseamnă că, dacă pH-ul local, corespunzător densității de curent limită este astfel ajustat încît să promoveze dizolvarea filmului de oxid cu o viteză care să împiedice depășirea grosimii de 20 Å, valoarea actuală a grosimii va fi determinată de viteza de difuzie prin stratul Jacquet. Dacă grosimea depășește 20 Å, controlul ei va reveni tensiunii aplicate băii de electroliză (supratensiune). În orice caz, pentru un film

subțire este posibilă dizolvarea cu o viteză mare (pînă la 5 A/cm²); aceste condiții se pot numi pseudopasive.

În zona *B* de pe curba de polarizare anodică din figura 4.17 se manifestă pasivarea, iar viteza de dizolvare este mică ($\sim 10^{-5}$ A/cm²); în zona *C* fața exterioară a filmului de oxid se dizolvă repede și deci oxidarea anodică este și ea rapidă; în zona *D* filmul pasiv poate lipsi cu desăvîrșire sau se rezumă doar la stratul monomolecular de oxigen adsorbit, iar viteza de dizolvare e limitată exclusiv de schimbul ionic prin stratul de difuzie Jacquet.

Din cele de mai sus rezultă că suprafețele lustruite electrolitic se obțin în urma dizolvării anodice din zonele *B*, *C* și posibil *D*. În acest din urmă caz trebuie să existe un strat de oxigen adsorbit (care generează dezordinea cristalografică) sau accesul liganzilor care solvatează ionul metalic la interfață să fie atît de lent încît să mențină dezordinea cristalografică a atomilor.

Obținerea condițiilor exprimate de curbele *C* sau *D* este asigurată de prezența:

a) unor depasivanți (de obicei un acid sau o alcalie) avînd o astfel de concentrație încît oxidul să nu fie decît foarte puțin stabil și să se mențină subțire;

b) a unor agenți de oxidare (cum ar fi ClO_4^- sau NO_3^-) sau a unor substanțe generatoare de film (de obicei agenți complexogeni, cum ar fi F^-, CN^- sau BF_4^-) avînd aceeași funcție ca oxidul pasivant sau

c) a unor promotori de strat de difuzie, care sînt de obicei substanțe viscoase (cum ar fi H_2SO_4, H_3PO_4 sau glicerina) sau a unor substanțe care coboară concentrația efectivă a apei de solvatare (de exemplu anhidridă acetică sau un alcool).

Tabelul 4.13

Soluții recomandate pentru electrolustuire

Metal	Compoziția băii
Al, Cr, aliaje de Fe, Nb, Pb, Sn, U, Zn și Zr	$HClO_4$ (*D*, *P*-anhidridă acetică (*S*)
Al, aliaje de Cu, Ni	HNO_3 (*S*,*P*)-etanol (*S*)
Be, Bi, Cu, oțeluri aliate, Mg	H_3PO_4(*D*,*P*,*S*)-H_2O-H_2SO_4 (*D*,*S*) sau glicerină (*S*)
Bi	HCl (*D*)-KI (*P*,*S*)-H_2O
Cr	$ZnCl_2$(*D*)-$AlCl_3$(*D*)-etanol (*S*)
Ag, Au	$K_4Fe(CN)_6$ (*D* ?)-KCN (*P*,*S*)-K_2CO_3 (*D*)
Pb	H_2SO_4 (*D*,*S*)-HBF_4 (*P*,*S*)
Ge	K_2F_2 (*P*)-glicerină (*S*)-etanol (*S*)
Zn	KOH (*D*,*P*)-H_2O sau CrO_3 (*D*,*P*)-H_2O
Ni	H_2SO_4(*D*,*S*,*P*)-H_2O sau topitură de uree-NH_4Cl (*S*)
Au, Ni, Pt, Pd	Topitură de NaCl-KCl.

Tabelul 4.13 conține cîteva băi de lustruire, pentru diverse metale; multe din ele constituie rodul unor întîmplări, iar mecanismul după care acționează nu este elucidat în fiecare caz. Cea mai comună este baia lui Jacquet, alcătuită din $HClO_4$ + anhidridă acetică sau $HClO_4$ + + CH_3COOH. De remarcat faptul că nichelul și metalele nobile se pot

electrolustrui nu numai în soluții apoase ci și în topituri saline. În tabel simbolurile *D*, *P* și *S* se referă la funcția de depasivant, pasivant, sau promotor de strat de difuzie, adaosul din aceștia avînd caracter opțional.

4.5 ELECTROSINTEZA ORGANICĂ

4.5.1 INTRODUCERE

Capacitatea moleculelor organice de a participa la reacții de transfer de sarcină cu electrozii unei celule de electroliză se datorează prezenței unor electrofori în interiorul moleculei. Electroforii sînt funcțiile organice care conferă moleculei proprietatea de electroreducere sau electrooxidare.

Celula de electroliză sau reactorul electrochimic conține, pe lîngă electrozi, și eventual o membrană care separă compartimentele anodic și catodic, un mediu dielectric, în care se dizolvă un electrolit (constituind fondul electrolitic inert la electroliză) și substratul organic supus transformărilor electrochimice.

Oxidarea și reducerea electrochimică a compușilor organici sînt procesele complexe ale căror mecanisme nu sînt încă pe deplin elucidate. Apoi, trebuie să se menționeze că, la compușii organici, deseori pierderea sau cîștigul de electroni reprezintă ruperea sau constituirea unor legături covalente.

Potențialul la care are loc oxidarea sau reducerea se exprimă în raport cu o referință neapoasă, hidroorganică sau organică. În mediu apos se recurge la electrodul de calomel saturat (*ECS*) sau *EHN*, iar pentru mediile neapoase, adeseori, se folosește *ECS*, în mediu organic sau electrodul de Ag^{+}/Ag, în acetonitril (eventual și alți solvenți).

Fondul electrochimic sau domeniul de potențial în care ansamblul solvent organic + electrolit (așa-numitul fond electrochimic) se păstrează nemodificat depășește deseori limitele care se pot explora în mediu apos. Dar folosind anumiți electrozi caracterizați prin supratensiuni mari la descărcarea hidrogenului și oxigenului (de exemplu, pe anod de PbO_2 este posibilă oxidarea pînă la +2 V/*EHN*, iar pe catod de Hg, reducerea pînă la −1 V/*EHN*), și domeniul electrochimic în mediu apos poate să se extindă la 3 V. Părăsirea apei ca mediu dizolvant permite extinderea domeniului electrochimic la 6 V (piridină, formamidă acetonitril, anumite săruri topite ș.a.).

Un alt avantaj al electrosintezei organice îl reprezintă posibilitatea efectuării reacției la temperatură ordinară, mult inferioară temperaturii la care au loc sintezele convenționale. Se poate arăta că supratensiunea de 1 V echivalează cu reducerea temperaturii de reacție cu 300 °C sau cu reducerea energiei de activare cu 40 kg.

Menținerea temperaturii coborîte în reactoarele electrochimice permite utilizarea unor materiale mai ieftine la confecționarea reactoarelor, datorită condițiilor de coroziune mai blînde. Apoi, substanțele organice, de obicei termolabile, manifestă o stabilitate pronunțată la temperatura ordinară.

Fixarea potențialului cu ajutorul potențiostatelor conferă o bună selectivitate electrosintezei organice.

Eliminarea reactivilor de oxidare sau de reducere din reactorul electrochimic și realizarea într-o singură etapă a procesului, simplifică tehnologia și îmbunătățește eficiența economică a ei.

Principalul dezavantaj este consumul de energie electrică ce trebuie asigurat, pentru atingerea supratensiunii dorite (nu întotdeauna modestă în mediile organice). Un alt dezavantaj îl constituie desfășurarea doar bidimensională (la interfața electrod/electrolit) a reacției electrochimice, în comparație cu desfășurarea tridimensională din reactorul chimic convențional. Ultimul dezavantaj poate fi contracarat deseori prin folosirea electrozilor poroși sau în pat fluidizat.

Trebuie să se menționeze că alegerea variantei electrochimice este decisă de compararea avantajelor economice pe care le are asupra variantei convenționale și a consumurilor de energie implicate în cele două alternative.

4.5.2. PRINCIPALELE REACȚII DE ELECTROSINTEZĂ ORGANICĂ

Principalele reacții de electrosinteză organică se pot clasifica în următoarele trei categorii:

- dimerizare și condensare electrochimică;
- electrosinteze bazate pe materii prime gazoase;
- sinteze electrochimice la care participă metalul electrodului.

4.5.2.1 DIMERIZAREA ȘI CONDENSAREA ELECTROCHIMICĂ

4.5.2.1.1 PROCESE CATODICE

Cele care prezintă interes practic maxim sînt reacțiile de hidrodimerizare a unor olefine, cetone, aldehide și a altor compuși activați, în urma cărora se obțin combinații bifuncționale simetrice. Mult studiată este reacția de hidrodimerizare a acrilonitrilului la adiponitril, realizată industrial și caracterizată prin randamentele de substanță și de curent bune:

$$2CH_2=CHCN \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} NC(CH_2)_4CN$$

Tot cu eficiență mare se desfășoară și hidrodimerizarea cetonelor și aldehidelor alifatice:

$$2(CH_3)_2CO \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} \underset{OH\ OH}{(CH_3)_2C-C(CH_3)_2}$$

precum și a compușilor carbonilați aromatici (*p*-oxipropiofenona):

$$2HOC_6H_4-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} HO-C_6H_4-\underset{OH\ OH}{\overset{CH_3-CH_2CH_2-CH_3}{C-C}}-C_6H_4-OH$$

Reacții de hidrodimerizare dau și cetonele, aldehidele și acizii α și β nesaturați, azometinele ș.a. În majoritatea cazurilor se cunosc condițiile în care hidrodimerii se obțin cu randamente bune.

Un interes prezintă reacția de combinare catodică încrucișată, la care participă diverși monomeri (nitrili, nitrili cu esteri complecși, cu hidrocar-

buri, cu derivați halogenați și cu compuși carbonilați), rezultînd compuși bifuncționali asimetrici sau cu grupe funcționale diferite, cum ar fi:

$$CH_2{=}CHCN + CH_2{=}CH{-}COOCH_3 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} CH_3OOC(CH_2)_6CN$$

$$CH_2{=}CHCN + C_6H_5CH{=}CH_2 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} C_6H_5(CH_2)_6CN$$

$$CH_2{=}CHCN + CCl_4 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} Cl_3C(CH_2)_2CN$$

$$CH_2{=}CHCN + CH_3COCH_3 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}(CH_2)_2CN$$

$$CH_2{=}CHCN + CH_3CHO \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}(CH_2)_2CN$$

4.5.2.1.2 PROCESE ANODICE

În primul rînd trebuie menționată reacția Kolbe (sau și Kolbe — Brown — Woker):

$$2X(CH_2)_nCOO^- \xrightarrow[-2CO_2]{-2e^-} X(CH_2)_{2n}X; \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

unde $X = C_xH_{2x+1}$; C_6H_5,* C_5H_4N,* COOAlc, $CONH_2$, COAlc, F, Cl, Br, Cn, NHCOR, $NHSO_2R$, OH, OAlc.

Aspectele fundamentale, condițiile de desfășurare optime și mecanismul procesului se studiază în scopul aplicării la condensarea anodică a monometiladipinatului ($X = COOCH_3$; $n = 4$), de la care se obține, cu randament bun, esterul dimetilic al acidului sebacic, larg utilizat în industria polimerilor, a uleiurilor lubrifiante sintetice etc.

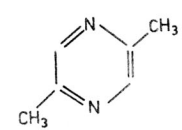
Aplicații practice a căpătat și condensarea anodică încrucișată, la care participă doi derivați carboxilați diferiți:

$$X(CH_2)_nCOO^- + {}^-OOC(CH_2)_mY \xrightarrow[-2CO_2]{-2e^-} X(CH_2)_{n+m}Y.$$

Se pot sintetiza astfel o serie de acizi dicarbonici, oxicarbonici și halogencarbonici asimetrici ș.a. produși.

În ultima vreme, se găsesc multe informații referitoare la reacțiile de ciclizare catodică și anodică. De exemplu, la oxidarea anodică a acetonei, în soluție de NaI, saturată cu NH_3, se formează, cu un randament de 50%, 2,5-dimetilpirazină:

$$2\,CH_3COCH_3 + 2NH_3 \xrightarrow[-2H_2O]{-3e^-,\ -3H^+}$$



(2,5-dimetilpirazină)

În principal se citează cercetări şi sinteze pornind de la CO_2, a cărui reducere catodică duce la formarea unor acizi organici. Direcţia de desfăşurare şi natura produşilor de reacţie sînt condiţionate de solvent, de materialul catodic, potenţialul său şi *p*H-ul soluţiei.

În soluţii apoase şi pe catozi avînd mare supratensiune la descărcarea hidrogenului (Pb, Hg, Cu amalgamat), procesul de reducere a CO_2 se desfăşoară, în principal, pînă la acidul formic:

$$2\ CO_2 \xrightarrow[+H_2O]{+2e^-} HCOO^- + HCO_3^-$$

Randamente bune se observă la reducerea CO_2 la HCOOH, în soluţii neutre, la 25°C şi pe electrod staţionar de mercur. La *p*H = 8, reducerea CO_2 încetează şi produsul principal obţinut la catod, este hidrogenul.

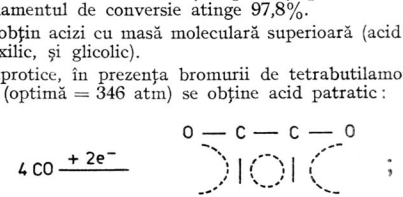
În medii aprotice (acetonitril, carbonat de propilenă, triamidă de hexametilfosfor, dimetilformamidă), adiţionate de săruri de tetraalchilamoniu, CO_2 se poate reduce la acid oxalic:

$$2\ CO_2 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} (COOH)_2;$$

pe catod de Pb, în dimetilformamidă şi în prezenţa percloratului de tetraetilamoniu, randamentul de conversie atinge 97,8%.

Uneori, se obţin acizi cu masă moleculară superioară (acid malic şi acid succinic, glioxilic, şi glicolic).

În medii aprotice, în prezenţa bromurii de tetrabutilamoniu şi cu CO sub presiune (optimă = 346 atm) se obţine acid patratic:

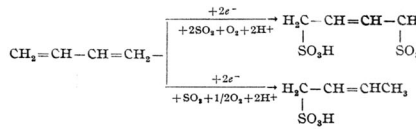


randamentul poate atinge 60%.

În ultimii ani s-au dezvoltat procesele de carboxilare şi carbonilare electrochimică a compuşilor organici, în special a olefinelor. Cel mai simplu exemplu îl constituie carboxilarea etilenei, cu formare de acid succinic:

$$CO_2 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+e^-} {-}OOC{-}CH_2{-}CH_2^{\cdot} + CO_2 \xrightarrow{+e^-} {-}OOC(CH_2)_2COO^-$$

Pe catod de Hg, în DMF, se poate efectua şi sulfonarea hidrocarburilor nesaturate:



Mari perspective se deschid pentru funcţionalizarea hidrocarburilor gazoase, prin utilizarea substituţiei şi a combinării unor parteneri aflaţi

chiar în soluție (mediu de reacție). Multe cercetări în acest sens au fost consacrate 1,3-butadienei; cel mai mare interes îl prezintă carboxilarea și carbalcoxilarea dienelor, care au loc în soluții de diene în metanol, pe anozi de platină:

$$2RCOO^- + xC_mH_{2m-2} \xrightarrow[-2CO_2]{-2e^-} R(CH_{2m-2})_xR$$

(R = HOOC$^-$)

4.5.2.3 ELECTROSINTEZE CU PARTICIPAREA ELECTRODULUI METALIC

4.5.2.3.1. ALCOOLAȚI

Posibilitatea obținerii metilatului și a etilatului de sodiu, prin descompunerea electrolitică a amalgamelor în alcoolii corespunzători, este de mult cunoscută. În ultima vreme, s-a acordat atenție la obținerea de alcoolați ai metalelor din grupele Ib, IIb, IIIa, IV, Va, VIII ale S.P.:

$$M + nHOR \xrightarrow{+ne^-} M(OR)_n + nH+$$

Etilatul de siliciu se obține, de exemplu, prin electroliza etanolului absolut ce conține adaosuri mici de H_2SO_4, cu anozi de ferosiliciu. La prepararea etilatului de germaniu, ca electrolit se recomandă NH_4Cl și randamentul de curent este 75%.

Se cunosc și detaliile pentru electrosinteza alcoolaților de Fe, Co și Ni, prin electroliza cu anozi din metalele corespunzătoare, în prezența alcoolilor absoluți sau a amestecului de alcool cu tetrahidrofuran (la butilații terțiari). Ca electrolit se utilizează NaCl sau NaBr ori LiBr, iar la butilații terțiari, clorură și perclorat de Li; randamentele sînt cuprinse între 80 și 100%.

4.5.2.3.2. ACETILACETONAȚI

Acetilacetona (*o* β-dicetonă), la electroliza cu anozi solubili, formează acetilacetonați:

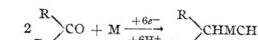
$$M + n(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3) \xrightarrow{-ne^-} M(CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3)_n + nH+$$

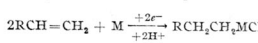
Formarea acetilacetonaților este condiționată de barbotarea amestecului de aer + O_2 (5 : 1), cînd randamentul de substanță atinge 88%, iar cel de curent 93%.

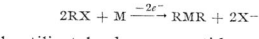
4.5.2.3.3. COMPUȘI METALORGANICI (ORGANOMETALICI)

Electrosinteza compușilor organometalici a dobîndit o importanță din în ce mai mare în ultimii ani. Aceștia se pot obține prin reducerea catodică sau oxidarea anodică a unor compuși adecvați.

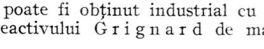
Reacțiile de reducere au loc, de exemplu, cu substanțe carbonilate (cetone), cu hidrocarburi nesaturate sau derivați halogenați:



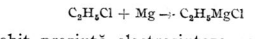


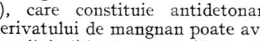


Tetraetilplumbul, utilizat la doparea antidetonantă a benzinei, se poate obține pe catodul de Pb:

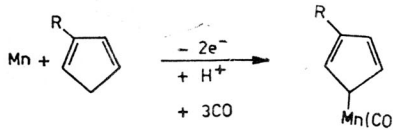


Același produs poate fi obținut industrial cu randament bun la anod, prin electroliza reactivului Grignard de magneziu cu anod de Pb:



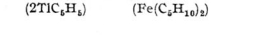


Un interes deosebit prezintă electrosinteza compușilor ciclopentadienil-metalicii (Fe, Mn), care constituie antidetonanți practic netoxici. De exemplu, sinteza derivatului de mangnan poate avea loc la electroliza ciclopentadienei în N-metilpirolidonă, DMF, THF (tetrahidrofuran) ș.a., conținînd $MgBr_2$, $MgCl_2$ ș.a. electroliți și anod solubil de Mn; procesul are loc în atmosferă de CO:



unde R=CH_3, C_2H_5, indil, fluorenil, fenil.

La electroliza soluției de ciclopentadieniltaliu (CPDTI) în DMF, cu anod de Fe, se poate obține, cu bune randamente, ferocenul:



4.5.3 MATERIALE UTILIZATE ÎN REACTOARELE ELECTROCHIMICE

Pînă nu de mult, anozii erau confecționați din platină. Azi se folosește titanul, care se pretează la prelucrare prin pasivare și dopare cu diverși electrocatalizori. Mult utilizat este și grafitul sau PbO_2, care permit polarizări pozitive ridicate, iar acolo unde nu se poate renunța la platină, se recurge la electrodepunerea în strat subțire sau la placarea ei pe metale comune; în mediu alcalin se utilizează, cu succes, anozi din oxizi de metale tranziționale (de exemplu, oxidul de nichel).

Datorită naturii polarizării, materialul catodic este supus la restricții mai puține. De aceea, catozii reactoarelor electrochimice se pot confecționa din multe metale sau aliaje de metale, eventual nemetale (grafit ș.a.).

Pentru evitarea scurtcircuitelor chimice și pentru a păstra neschimbată compoziția ionică a soluției din vecinătatea electrodului, se utilizează diafragme separatoare, confecționate din ceramică, masă plastică microporoasă, rășini schimbătoare de ioni.

4.5.4 REACTOARE UTILIZATE ÎN ELECTROSINTEZA ORGANICĂ

Astăzi dispunem de o largă varietate de reactoare electrochimice, capabile să realizeze continuu procesul de electrosinteză. Adeseori, celulele de electroliză reprezintă o fracție mică din costul total al sistemului, prevăzut cu rectificatoare, pompe, rezervoare, schimbătoare de căldură etc.

Reactoarele electrochimice se pot clasifica după mai multe criterii, și anume: compartimentate sau necompartimentate, în funcție de prezența sau absența unor diafragme simple sau funcționalizate (membrane schimbătoare de ioni) plasate între polii celulei; monopolare sau bipolare, după natura electrozilor cu care sînt echipate; placă și ramă, cu electrozi plani sau cilindrici și cu electrozi bipolari constituiți din particule metalice (sau nemetalice, din polimeri metalizați) de tip pat fix sau fluidizat, în funcție de geometria reactoarelor. Utilizarea electrozilor bipolari din particule contribuie la creșterea considerabilă a intensității de curent și deci a productivității reactoarelor electrochimice, fără a modifica gabaritele lor.

De exemplu, în figura 4.18*a* este schițat un reactor placă-ramă, compartimentat, cu electrozi bipolari. Catolitul și anolitul sînt circulați cu ajutorul unor pompe, iar rezervoarele *R* pot servi, în același timp, și la alimentare, și la separarea produsului de reacție; eventuala corecție termică a celor două fluxuri se efectuează cu schimbătoarele de căldură *SC*.

Mărirea densității de curent, soldată cu mărirea productivității reactorului electrochimic, se poate realiza cu electrozi avînd bune proprietăți electrocatalitice și o selectivitate pronunțată și prin reducerea limitării difuzive a reacției de electrod. Ultimul deziderat este realizabil printr-o mărire a fluxului de electrolit, apropierea electrozilor, degajarea suprafeței electrozilor de intermediarii adsorbiți (de exemplu vibrare) etc. De exemplu, în reactorul schițat în figura 4.18*b* anodul cilindric de grafit acoperit electrolitic cu PbO_2, se găsește scufundat în catodul de mercur, la o adîncime de 2 mm; fluxul de soluție pătrunde printre electrozi, realizînd un film și întreține o distanță interpolară de vreo 125 μm, care împiedică scurt-circuitul.. În asemenea reactoare se pot atinge densități de curent de ordinul a 10^3 mA/cm^2 (tab. 4.14).

Distanțe interpolare de același ordin de mărime (~125 μm) caracterizează și reactorul cu fante capilare (fig. 4.18*c*), echipat cu electrozi bipolari de grafit, discoidali, ale căror fețe anodice sînt acoperite cu un strat electrolitic de PbO_2 avînd grosimea de 20 μm. Soluția circulă cu viteză mare (printre fantele dintre discuri, ceea ce permite exploatarea instalației la nivel de concentrație minimă de electrolit (v. tab. 4.14).

Tabelul 4.14 conține date comparative pentru electrosinteza adiponitrilului (electrohidrodimerizarea acrilonitrilului), pentru cele trei tipuri de reacto are menționate.

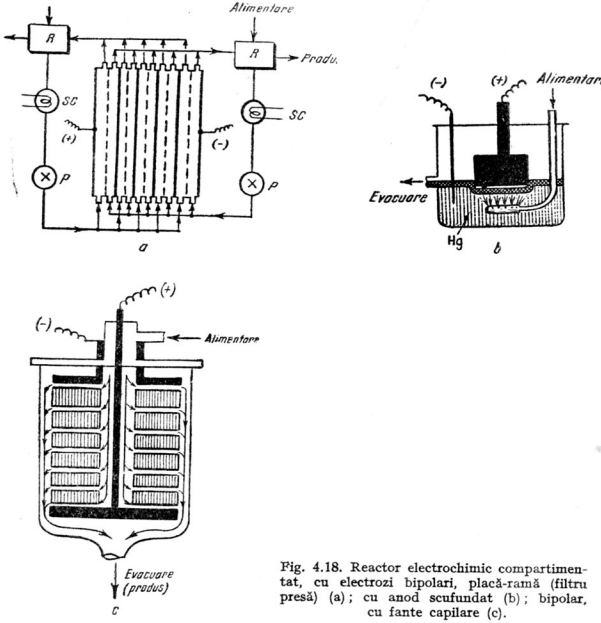


Fig. 4.18. Reactor electrochimic compartimentat, cu electrozi bipolari, placă-ramă (filtru presă) (a); cu anod scufundat (b); bipolar, cu fante capilare (c).

Tabelul 4.14

Date comparative pentru electrohidrodimerizarea acrilonitrilului la adiponitril în soluții de p-toluensulfonat de tetraetil amoniu

Parametrul	Tipul de electrolizor		
	fig. 18 a	b	c
Concentrație electrolit (%)	34	2,0	0,5
Conținut de apă (%)	26	16	16
Conținut de solvent (%)	—	28*	53,5**
Conținut de produs (%)	40	54	30
Densitate de curent (mA/cm²)	120	1000	80
Tensiunea la borne (V)	10	10,4	4,5
Conversia (%)	50	—	60
Randament de curent (%)	95	90	82

*izopropanol
** izopropanol + acetonitril (1 : 1)

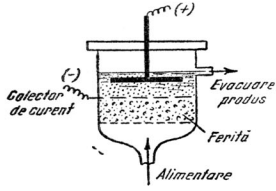


Fig. 4.19. Reactor electrochimic cu electrod în pat fluidizat.

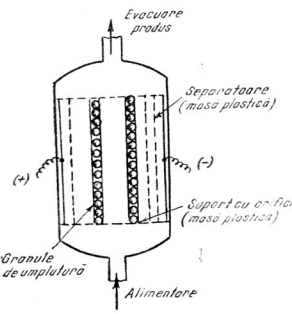


Fig. 4.20. Reactor electrochimic cu umplutură (pat fix); umplutura are rol de electrod bipolar.

Figura 4.19 reproduce schema unui reactor cu electrod (catod) în pat fluidizat. Particulele metalice (sau nemetalice, eventual din grafit) sînt menținute în stare de suspensie de către fluxul de electrolit ce conține reactantul, alimentat la baza reactorului. Cu asemenea reactoare s-au atins densități de curent volumice de pînă la 2A/cm³.
Prin mare productivitate se caracterizează și reactoarele cu umplutură (fig. 4.20) în diverse variante, care se utilizează, printre altele, la electrosinteza tetraetilplumbului, dopant al benzinei; în cazul tetraetilplumbului, umplutura se realizează din granule de plumb, care are rolul de anod solubil.

Pentru obținerea bromhidratului de propilenă pornind de la oxid de propilenă, pentru condensarea anodică a adipinatului de monometil la sebacinat de dimetil sau pentru oxidarea olefinelor, se recurge la reactoare de tipul celui schițat în figura 4.21. Electrozii cilindrici, de grafit (oxidarea olefinelor) au diametrul de 9 mm și lungimea de 120 mm, se așază în stive, șirurile extreme (superioar și inferior) avînd rol de electrozi terminali, iar ceilalți de electrozi bipolari. Electrolitul este alimentat în partea superioară și se prelinge sub formă de film spre partea inferioară a reactorului, iar reactorul gazos, alimentat la baza reactorului, pătrunde în film, unde se desfășoară transformările electrochimice.

Reactorii echipați cu electrod rotitor suspendat (fig. 4.22) reprezintă o extrapolare industrială a electrodului disc rotitor, frecvent utilizat în cercetările electrochimice. Efectul de pompă exercitat de rotația electrodului se poate asocia cu efectul unei pompe de circulație exterioară și astfel se pot dirija distribuția de presiune în reactor, timpul de ședere al reactantului în reactor și transferul de masă. Deoarece se pot înregistra viteze de

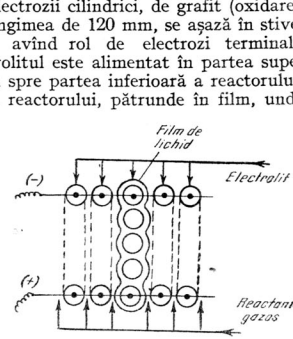


Fig. 4.21. Reactor bipolar, cu film de electrolit.

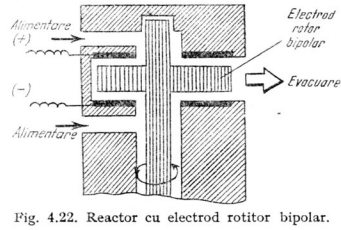


Fig. 4.22. Reactor cu electrod rotitor bipolar.

transfer de masă excelente, aceste reactoare se pot exploata la densități de curent mari.

În tabelul 4.15 se prezintă caracteristicile de funcționare ale unor reactoare electrochimice, comparîndu-se prin prisma a doi prametri: A (egal cu raportul dintre suprafața efectivă a electrozilor și volumul soluției), exprimat prin cm^{-1} și P (egal cu cantitatea de produs obținută în unitatea de volum și în unitatea de timp), exprimat în g/oră cm^3.

Datele tabelului scot în evidență productivitatea maximă atinsă în reactoarele cu umplutură și în pat fluidizat; pentru comparație se menționează și productivitatea reactorilor catalitici (chimici).

Tabelul 4.15

Caracteristici productive ale unor reactoare electrochimice

Tipul de reactor	A(cm^{-1})	P(g/h × cm^3)
cilindric, cu diafragmă	0,05—0,2	0,004—0,08
filtru presă, cu diafragmă	0,3 —0,7	0,12 —0,68
cu fantă capilară	1,0 —5,0	0,4 —2,0
cu electrozi rotitori	0,1	0,04
cu granule de umplutură (bipolari)	10— 50	4 —20
cu electrod în pat fluidizat	20 —100	8 —40
(reactori catalitici)		0,007—250)

4.6 PREPARAREA ELECTROLITICĂ A ALUMINIULUI

Spre sfîrșitul secolului trecut, H é r o u l t în Franța și H a l l în America, au brevetat, independent, procedeul electrolitic de preparare a aluminiului, pornind de la Al_2O_3, dizolvat în criolită. Primele uzine se construiesc la Pittsburgh (SUA) și Neuhausen (Elveția).

Celula de electroliză constă dintr-o cuvă de grafit, izolată cu căptușeală de cărămidă refractară, în care se găsește topitura alumocriolitică. Cuva este polarizată catodic, anozii de grafit fiind scufundați în electrolitul topit (fig. 4.23). O mare cantitate din energia electrică servește, prin efect Joule, la menținerea în stare de topitură (950—980°C) a amestecului, ceea ce reduce mult randamentul energetic; randamentul mic (~40%) se mai datorează și unor efecte parazite (efect anodic, reoxidarea aluminiului, încălzirea gazelor efluente etc.).

Componenții băii generează ionii AlF_6^{3-}, Na^+, Al^{3+} și O^{2-}, dar caracterul parțial ionic al legăturii Al—F facilitează disocierea ionului complex AlF_6^{3-} în ionii simpli Al^{+3} și F^- ($AlF_6^{-3} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$). Dacă soluția de alumină în criolită este mai concentrată, în topitură vor apărea și ionii

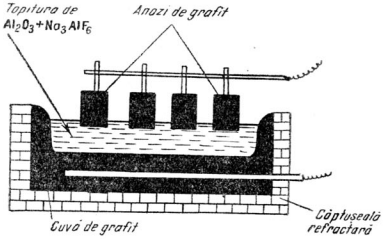


Fig. 4.23. Celulă de electroliză pentru prepararea aluminiului.

AlO_2^- și AlO^+, aflați în echilibru cu ionii Al^{3+} și O^{2-}, conform echilibrelor

$$AlO_2^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 2O^{2-} \qquad (4.XVII)$$

și

$$AlO^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + O^{2-} \qquad (4.XVIII)$$

Astfel, în cazul general, topitura de $Al_2O_3 + Na_3AlF_6$ conține următoarele specii ionice: Al^{3+}, O^{2-}, F^-, O^{2-}, AlF_6^{3-}, AlO_2^- și AlO^+, care participă la transportul curentului; fracțiunea ce revine fiecăruia este determinată de mobilitatea, sarcina și concentrația sa. În principal, transportul curentului revine ionilor Na^+, F^- și AlF_6^{3-}, dar se descarcă, pe baza potențialelor la care sînt polarizați electrozii, numai Al^{3+} și O^{2-}. Din acest motiv, echilibrele ionice vor fi deplasate spre derapta.

O serie de dezavantaje, cum sînt: materii prime pure și scumpe, cost de investiție mare, frecventele discontinuități în funcționare, asociate cu pierderi de curent și care necesită intervenție corectivă, însoțită de pierdere de timp, efluenții poluanți, randamentul mic, situează tehnologia aluminiului în categoria celor mai energointensive.

Descompunerea Al_2O_3 la 1000°C necesită o entalpie normală de 1690 kg/mol, ceea ce echivalează cu 8,7 kWh/kg de aluminiu. Datorită anodului de cărbune (reducere chimică asociată), reacția de descompunere $Al_2O_{3sol} + 3/2C_s \rightarrow 2Al_{lq} + 3/2CO_{2,g}$ necesită numai 1100 kJ/mol de aluminiu sau 5,6 kWh/kg de aluminiu. Randamentul de curent este cuprins între 85 și 92%, majoritatea pierderilor datorîndu-se reoxidării aluminiului:

$$2Al_{lq} + 3CO_{2,g} = Al_2O_{3,sol} + 3CO_g \qquad (4.XIX)$$

Dacă se reprezintă valoarea fracționară x a randamentului (0,85—0,92), $1 - x$ va fi fracția de aluminiu care se reoxidează și randamentul de curent se poate corela cu ΔH_{tot}°, entalpia reclamată de toate procesele consumatoare de energie termică, prin ecuația:

$$\Delta H_{tot}^{\circ} = \left(\frac{1,43}{x} + 4,91\right) \text{kWh/kg Al} \qquad (4.81)$$

Calculul conduce, în cazul $x = 0,85$ la $\Delta H_{tot}^{\circ} = 6,59$ kWh/kg, dar în realitate consumul se situează între 12 și 18 kWh/kg, diferența fiind consumată de reacțiile parazite menționate anterior.

Din cauza supratensiunii (inclusiv efectul anodic periodic), tensiunea la bornele celulei de electroliză este cuprinsă între 4 și 5 V (față de 1,160V valoare reversibilă, calculată la 997°C).

Randamentul energetic ($=\Delta H_{tot,\ calc}/\Delta H_{tot,\ real}$) depinde invers proporțional de tensiunea la borne și, pentru cele două limite de randament menționate (0,85 și 0,92), el oscilează între 0,376(= 37,6%) și 0,44(=44%), după cum tensiunea la borne este 5 sau, respectiv, 4 V. Reținem că valoarea randamentului energetic poate fi ameliorată prin creșterea randamentului de curent și micșorarea tensiunii reale la bornele celulei. Randamentul de curent depinde de fracția de reoxidare a metalului cu gazul anodic și aerul atmosferic, de fracția de oxidare a metalului dizolvat, de evaporarea unor specii care conțin metal, de pierderile prin scurt-circuit anod-catod sau de pierderile de conducția electronică prin crustă, de formarea carburii de aluminiu (efect anodic). Tensiunea reală la bornele celulei depinde de valorile supratensiunilor anodică și catodică, dependente la rîndul lor de densitățile de curent, de supratensiunea ohmică și de valoarea tensiunii de descompunere reversibilă.

O serie de parametri sînt determinați de construcția celulei, iar alții sînt susceptibili de modificare în timpul funcționării ei. Astfel, primei categorii îi aparțin rezistența unor conductori, a unor contacte, rezistența anodului de grafit, dependentă de formă și conexiune, modificarea de rezistență ohmică a grafitului catodic, survenită în urma îmbătrînirii și geometria suprastructurii celulei de electroliză, cum ar fi poziția conductorilor, izolarea termică, acoperirea celulei, echipamentul de colectare a gazului anodic. Din cea de-a doua categorie de parametri fac parte distanța interpolară, compoziția băii (raport criolitic Na_3AlF_6/Al_2O_3), cantitatea și distribuția Al_2O_3 în crustă, regimul de scurgere al aluminiului (dacă e aluminiu puțin, există riscul carburării lui), adîncimea de imersie a anozilor în baie, grosimea stratului de aluminiu, densitatea de curent, intensitatea de curent totală și cîmpul magnetic al conductorilor.

Deoarece calculele demonstrează disiparea energiei, în mediul ambiant, în proporție de peste 50%, este necesară echilibrarea termică pentru a se realiza o exploatare „netedă" (fără fluctuații termice) și o viață lungă a celulei. Se preferă temperatura de lucru de 970—975°C, situată cu 10—15°C peste temperatura de topire a electrolitului.

Modificarea temperaturii celulei survine în cursul unor operații de rutină, cum sînt alimentarea cu Al_2O_3, evacuarea aluminiului topit, ajustarea poziției anozilor și schimbarea lor, adăugarea de săruri tensioactive, cum ar fi fluorurile de Ca, Na, Li sau Al și în timpul efectului anodic (încălzire). De exemplu, s-a constatat că efectul anodic poate duce la majorarea temperaturii pînă pe la 1100°C iar alimentarea cu Al_2O_3 poate diminua temperatura băii cu vreo 30°C.

Cu toată aparenta simplitate, procesul este foarte complex și, deci, incomplet elucidat sub aspect termodinamic și cinetic și, în ciuda unei istorii aproape centenare (primele uzine au apărut în 1888 la Pittsburgh și Neuhausen), se mai pot face îmbunătățiri. Principalele direcții de perfecționare a procedeului sînt:

a) ameliorarea proprietăților fizice ale electrolitului;
b) reducerea supratensiunii anodice prin alegerea judicioasă a anodului;
c) modificarea factorilor care contribuie la prelungirea vieții celulei;
d) proiectarea și construirea celulei;

c) condițiile de exploatare ale celulei.

Ameliorarea proprietăților fizice ale electrolitului vizează mărirea conductanței acestuia, realizarea unor tensiuni interfaciale corespunzătoare, care să permită o bună umectare a electrodului (anodului), o densitate cît mai diferită de cea a aluminiului, pentru a facilita separarea aluminiului, o temperatură minim compatibilă cu tehnologia și sistemul și o solubilitate minimă a aluminiului în electrolit. În figura 4.24. este ilustrat, de exemplu, rolul favorabil exercitat asupra randamentului de curent de adaosul de AlF_3; dacă în baie se realizează concentrații de 5—7% AlF_3, este posibilă atingerea unor randamente de curent de 88—90%.

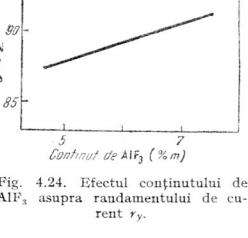


Fig. 4.24. Efectul conținutului de AlF_3 asupra randamentului de curent η_i.

Reducerea supratensiunii anodice este posibilă prin utilizarea unor materiale (electrocatalizori, inhibitori) sau prin aplicarea unor tratamente structurale, dar cercetările de pînă acum n-au înregistrat rezultate vrednice de menționat.

În ceea ce privește viața celulei, trebuie să se amintească formarea carburii de aluminiu (Al_4C_3) în crevasele conductorilor de carbon. Prezența carburii în aluminiu are efecte negative asupra maleabilității metalului.

Reacția dintre aluminiul lichid și grafit este puternic exotermă (—170 kJ/mol), dar dacă aluminiul este acoperit cu un strat de oxid, procesul devine foarte lent. Formarea carburii de aluminiu este puternic dependentă de concentrația de Al_2O_3 și, deoarece concentrațiile mici de Al_2O_3 favorizează formarea carburii, se recomandă evitarea diluării băii în Al_2O_3; rezultate bune ar putea da înlocuirea grafitului cu alte materiale catodice.

La proiectarea celulei se constată mari fluctuații de dimensionare și nu se acordă suficientă atenție pentru corelarea influenței exercitate de cîmpul magnetic asupra vitezei de convecție, asociată cu înclinarea suprafeței metalului. De asemenea, convecția are efecte asupra circulației și dizolvării Al_2O_3 în electrolit; în zona centrală a celulei, convecția este minimă.

Referitor la funcționarea celulei, trebuie amintite eforturile desfășurate pentru optimizare. S-au studiat multe celule avînd anozi la 150 kA și s-au evaluat parametrii ce determină randamentul de curent al celulei. O asemenea relație este următoarea:

$$r_{\mathcal{G}} = -0{,}1380\, t + 0{,}59\, x_{AlF_3} + 58{,}9 \sin(3h) - 0{,}132\, A + 163{,}7,$$

unde t (°C) reprezintă temperatura băii, x_{AlF_3} — excesul de AlF_3, exprimat în procente masice, h — înălțimea stratului metalic (în cm) și A — vîrsta celulei în luni. (Coeficientul de corelare multiplă = 0,70).

În celulele moderne, efectul anodic, adaosul de Al_2O_3 și ajustarea poziției anozilor sînt controlate și corectate automat. Cu toate acestea, nu se poate renunța la serviciile operatorilor pentru schimbarea și ajustarea anozilor, evacuarea metalului, aditivarea băii, și stingerea efectului anodic.

În general, construirea unei unități destinate preparării aluminiului prin electroliza aluminei ridică probleme de investiție mari. În ultimele patru decenii, consumul specific de energie a scăzut la vreo 16 kWh/kg, iar în instalațiile cele mai eficiente nu se depășesc 13—14 kWh/kg, ceea ce reprezintă cam jumătate din consumul specific de energie înregistrat înainte

de cel de-al doilea război mondial. În aceeași perioadă, viața celulelor, care se exprimă azi în 2—3 ani, s-a dublat; aceste succese îndreptățesc speranțele în perfecționarea procedeului, deși o serie de tehnologii, mai puțin energofage se pilotează cu succes.

Bibliografie

1. L., Antropov. *Theoretical Electrochemistry*, Mir, Moscow, 1977, cap. 20, 21 și 23.
2. M. M., Baizer. *Prospects for further industrial applications of organic electrosynthesis*, J. Applied Electrochem., **10**, 285, 1980.
3. J. O'M., Bockris, A. K. N., Reddy. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, cap. 11.
4. J. O'M., Bockris și D. M., Drazic. *Electrochemical Science*, Taylor and Francis, London, Barns and Noble Book, 1972, cap. 5.
5. A., Căluşaru. *Electrodeposition of Metal Powders*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—Oxford—New York, 1979, cap. 3.
6. A., Damjanovic. *Mechanistic Analysis of Oxigen Electrode Reaction*, in Modern Aspects of Electrochemistry, **6**, 369, 1969.
7. D., Danly. *Electrochemical Processing* (organic), în Kirk—Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, ed. III, vol. 8, 1980, p. 696.
8. L. E., Eberson și N. L., Weinberg. *Organic Electrosynthesis*, Chem. Eng. News, **49**, (4), 40, 1971.
9. H., Fischer. *Elektrolytische Abseidung und Elektrohristallisation von Metallen*, Springer, Berlin, 1954.
10. W., Forker. *Elektrochemische Kinetik*. Akademie Verlag, Berlin, 1966, cap. 9.
11. Y. A., Gerasimov. (ed.). *Physical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1974, vol. 2, cap. 24.
12. K., Grjotheim, C., Krohn și H., Fye. *Improvements to the Hall—Héroult process for aluminium electrowining in Trends* in Electrochemistry editat de J. O'M. Bockris, D. A. J. Rand și B. J. Welch, Plenum Press, New York, London, 1977.
13. G., Milazzo. *Elektrochemie* I, Birkhäuser Verlag, Basel, 1980, cap. 4.
14. L., Oniciu și Eleonora Suciu. *Mecanisme ale reacției de electroreducere a oxigenului în pile de combustie*. Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Ser. Chemia, **18**, 129, 1973.
15. L., Oniciu. *Chimie Fizică, Electrochimie*, EDP, București, 1977, ed. a 2-a, cap. 5 și 6.
16. L., Oniciu și E., Grünwald. *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.
17. D. J., Pickett. *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier, Amsterdam, Oxford—New York, 1977.
18. L., Rădoi, M., Nemeș și C., Radovan. *Electrochimie*, Editura Facla, Timișoara, 1974, cap. 6 și 7.
19. E., Yeager și A., J., Salkind. edss. *Techniques of Electrochemistry*, Wiley-Interscience, vol. 3, 1978, cap. 1 și 6.

5.

CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ A ENERGIEI

5.1. INTRODUCERE

Trei probleme corelate între ele confruntă astăzi omenirea: o insatisfacere a cererii de energie, epuizarea combustibililor fosili și poluarea masivă a mediului ambiant; ele se grefează pe un fond demografic explosiv. Această realitate obligă oamenii de știință și tehnicienii la regîndirea actualelor filiere tehnologice, inclusiv a celor producătoare de energie. Elaborarea noilor tehnologii trebuie orientată spre o mai bună eficiență, spre soluții mai puțin sau deloc poluante ale mediului ambiant și spre alternative capabile să introducă în circuitul economic noi materii prime, altele decît combustibilii fosili.

Una din direcțiile alternative de producție a energiei o constituie conversia electrochimică, filieră directă și deci eficientă, nepoluantă și silențioasă de transformare a energiei chimice, conținută într-o mare varietate de substanțe, în energie electrică (fig. 5.1). Ultima este cea mai avantajoasă formă de energie utilă și deci producerii ei i se acordă o atenție specială.

Conversia electrochimică a energiei are o vechime de mai bine de două milenii. Cele mai vechi pile cunoscute sînt cele fabricate de parții care populau Mesopotamia în perioada cuprinsă între 250 î.e.n. și 224 e.n. Ele erau alcătuite dintr-un electrod cilindric de cupru avînd înălțimea de aproximativ 10 cm și diametrul de 2,5 cm, care conține electrolitul și un electrod central de fier, în formă de baghetă, fixat cu ajutorul unui dop de asfalt sau bitumen; pentru a le menține în stare verticală, pilele erau cimentate în vaze mici de pămînt ars și se crede că ele serveau la aurirea prin galvanizare a giuvaerurilor.

Reluată către sfîrșitul secolului al 18-lea și începutul secolului al 19-lea, conversia electrochimică a energiei marchează un mare progres și o largă răspîndire grație cercetărilor efectuate de Galvani, Volta, Davy, Daniell, Iacobi ș.a.

Sursele electrochimice de energie se pot clasifica în primare, secundare și pile de combustie. În cele dintîi energia electrică se produce pe seama unor reactanți ce se găsesc în pilă în cantitate limitată, regenerarea lor prin electroliză neavînd loc; în pilele secundare, partenerii de reacție, consumați în timpul producerii energiei electrice (descărcare) se pot reface cu ajutorul unui proces de electroliză, numit încărcare; în sfîrșit, în

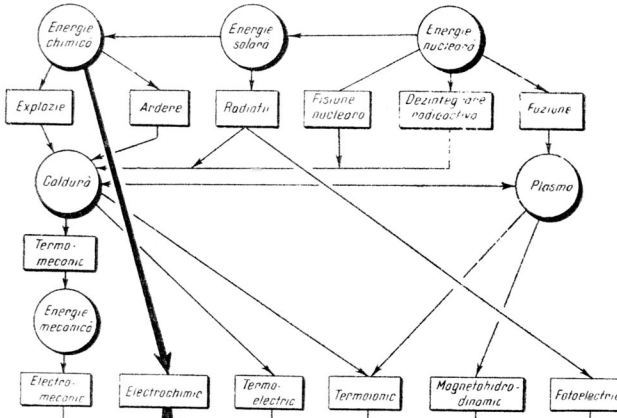


Fig. 5.1. Diverse filiere de conversie a energiilor primare în energie electrică.

pilele de combustie partenerii de reacție sînt alimentați continuu la electrozi, în tot timpul cît ele se găsesc sub sarcină.

În pilele electrochimice are loc, așa cum s-a menționat la secțiunea 2.1.2, transformarea entalpiei libere de reacție ΔG în energie electrică:

$$\Delta G = -z \mathcal{F} E.$$

Relația poate sevi la calculul *FEM* a pilei, din date termodinamice tabelate. Pentru ilustrare, fie reacția electromotric activă:

$$Zn + HgO + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + Hg + H_2O \qquad (5.\ I)$$

care are loc într-o pilă primară ai cărei electrozi sînt alcătuiți din zinc și oxid mercuric; acesta din urmă se poate găsi amestecat cu grafit care joacă rolul de conductor electric. Ca electrolit, se folosește o soluție apoasă de KOH.

Reamintim că în condiții standard,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

și introducînd valorile entalpiilor standard și respectiv ale entropiilor standard corespunzătoare reactanților și produșilor de reacție, se obține:

$$\Delta G^\circ = \Sigma \nu_i H_i^\circ - T \Sigma \nu_i S_i^\circ = -60{,}60 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = -253\,660 \text{ j} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Avînd în vedere că $z = 2$, *FEM* a pilei în condiții standard se găsește:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{z\mathcal{F}} = \frac{253\,660}{2 \times 96\,500} = 1{,}314 \text{ V}.$$

FEM standard se poate calcula și prin scăderea potențialelor de electrod. Reacțiile de electrod din pila (+) Hg, HgO/OH^-/Zn (−) luată în discuție, sînt:

$$Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \qquad \varepsilon^\circ_{Zn} = -1{,}216 \text{ V}. \tag{5. II}$$

$$Hg + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O + 2e^- \qquad \varepsilon^\circ_{Hg/HgO} = +0{,}098 \text{ V}. \tag{5. III}$$

Scăzînd potențialele de electrod standard corespunzătoare, se obține următoarea *FEM* standard:

$$E^\circ = \varepsilon^\circ_{Hg/HgO} - \varepsilon^\circ_{Zn} = 1{,}314 \text{ V}.$$

Randamentul conversiei electrochimice de energie se caracterizează printr-o valoare teoretică:

$$r = \frac{W_{max}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}, \tag{5.1}$$

unde W_{max} este travaliul util maxim înregistrat în reacția electromotrice activă, însoțită de entalpia de reacție ΔH. Din cauza depărtării de la reversibilitate a proceselor ce au loc pe electrozi, valoarea efectivă a randamentului scade la:

$$r_{ef} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} - \frac{\eta_{tot}}{E}, \tag{5.2}$$

unde η_{tot} reprezintă supratensiunea totală observată în pilă.

În cazul unor entropii de reacție pozitive, randamentul teoretic poate deveni mai mare decît 100% ($\Delta H < 0$), deoarece o parte din căldura mediului ambiant se transformă în lucru util. Acest caz se poate realiza și practic, dar numai în reacții lipsite de interes tehnic.

O mărime importantă ce caracterizează capacitatea unei pile electrochimice este densitatea de energie electrică. Ea se poate calcula atît pentru unitatea de masă (densitate de energie masivă) cît și pentru unitatea de volum (densitate de energie volumică). Pentru materialul catodic sau anodic, luate separat este caracteristică fie capacitatea masică L_g în Ah/kg, fie cea volumică L_v, în Ah/l; ele se calculează cu relațiile:

$$L_g = 10^3 \frac{z\mathcal{F}}{M} = \frac{26{,}8 \cdot 10^3 \cdot z}{M} \text{ Ah/kg}, \tag{5.3}$$

și respectiv:

$$L_v = 10^3 \frac{z\mathcal{F}d}{M} = \frac{26{,}8 \cdot 10^3 \cdot z \cdot d}{M} \text{ Ah/l}, \tag{5.4}$$

unde M este masa atomică sau moleculară a materialului catodic sau anodic; d — densitatea sa (în kg/l); z — numărul de electroni schimbați în reacția de electrod, iar $\mathcal{F}$ are semnificația cunoscută.

Dacă tensiunea, E_B, la bornele unei pile rezultate prin asocierea a doi electrozi este cunoscută, densitățile de energie masică W_g și volumică W_v, proprii pilei, se calculează cu relațiile:

$$W_g = \frac{E_B}{\frac{1}{L_{g,a}} + \frac{1}{L_{g,c}}} \tag{5.5}$$

și respectiv:

$$W_v = \frac{E_B}{\frac{1}{L_{v,a}} + \frac{1}{L_{v,c}}} . \tag{5.6}$$

Cu indici a și c s-au simbolizat materialele anodic și respectiv catodic. Valorile L_g, L_v ale unor materiale active folosite ca anod sau catod, precum și mărimile W_g și W_v corespunzătoare cîtorva pile rezultate prin asocierea unor materiale active catodice și anodice, figurează în tabelele 5.1 și 5.2.

Pe lîngă substanțele active, pila electrochimică mai conține electrolit, sisteme de separare a electrozilor, materiale de etanșare etc. Evident că atunci cînd substanțele potențial active nu sînt metale, sînt necesari electrozi inerți, pentru preluarea potențialului. Limitările în interacțiunea reciprocă a tuturor componentelor pilei restrîng mult sistemele ce se pretează la fabricare. Printre cele mai economice substanțe folosite ca anozi se menționează Pb, Zn, Fe, Cd, Mg, iar ca materiale catodice oxizi și săruri de Pb, Ni, Mn, Ag, Hg, Cu și O_2.

Tabelul 5.1

Valorile capacităților masice (L_g) și volumice (L_v) ale unor materiale active (25°)

	L_g(Ah/kg)	L_v(Ah/l)
A. Materiale anodice		
H_2	26 590	2,19
Li	3 860	2 060
Mg	2 210	3 840
Al	2 980	8 040
Fe	1 440	11 330
Zn	820	5 850
Cd	477	4 120
Pb	259	2 930
B. Materiale catodice		
F_2	1 410	2,19
O_2	3 350	4,39
MnO_2	308	1 550
CuO	674	4 370
Ag_2O	231	1 650
Ag_2O_2	433	3 220
AgCl	187	1 040
HgO	248	2 760
PbO_2	224	2 100

Tabelul 5.2

Densitatea de energie masică W_g şi volumică W_v a unor perechi de materiale catodice şi anodice

Perechea de materiale active	Tensiunea (volţi)	W_g(Wh/kg)	W_v(Wh/l)
H_2-O_2	1,23	3 660	1,80
Li-F_2	5,92	6 120	13,0
Mg-AgCl	2 91 (al)*	502	2 380
Mg-HgO	2,79 (al)	621	4 480
Pb-PbO_2	1,81 (ac)**	217	2 220
Zn-Ag_2O	1,72 (al)	487	3 570
Zn-O_2	1,65 (al)	1 090	7,23
Zn-MnO_2	1,54 (al)	345	1 890
Zn-HgO	1,35 (al)	257	2 530

* electrolit alcalin
** electrolit acid

Substanţele active trebuie să aibă un preţ de cost mic, să se caracterizeze printr-o mare capacitate şi să confere pilei o mare densitate de energie. Supratensiunea globală măsurată în regim de funcţionare trebuie să fie minimă. În schimb supratensiunea la descărcarea hidrogenului şi oxigenului trebuie să fie mare la electrozii pilei, pentru a se evita descompunerea electrolitică a apei. O mică polarizare ohmică se obţine cu electrozi buni conductori de electricitate sau, în cazul substanţelor active nemetalice, prin mărunţirea fină a lor. Este bine să se menţioneze că pînă şi în zilele noastre, prepararea pastelor active de la electrozii pilelor electrochimice constituie o operaţie ce conţine o bună doză de empirism. Prin mărunţirea substanţei se urmăreşte, de asemenea, obţinerea unor suprafeţe de contact mari şi implicit densităţi de curent reale, mici.

Electrolitul trebuie să aibă o bună conductibilitate ionică pentru a reduce la minim polarizarea ohmică, o minimă acţiune corozivă asupra electrozilor, pentru ca autodescărcarea să nu devină prea pronunţată şi să permită buna funcţionare a pilei într-un larg domeniu de temperatură.

Sistemele separatoare, construite din masă plastică poroasă sau cauciuc poros, eventual răşini schimbătoare de ioni, au rolul de a evita scurtcircuitarea plăcilor pozitive şi negative.

Dar din cauza unor procese ireversibile ce survin în funcţionare, chiar şi în cele mai fericite cazuri, atunci cînd toate condiţiile de mai sus au fost satisfăcute, pilele electrochimice practice au densităţi de energie de cîteva ori mai mici decît valorile teoretice conţinute în tabelele 5.1 şi 5.2.

5.2. PILE ELECTROCHIMICE PRIMARE

5.2.1. PILE PRIMARE USCATE

Cea mai răspîndită pilă primară uscată este pila Leclanché, de la a cărei prezentare la expoziţia mondială din Paris (1867) de către inginerul Georges Leclanché, a trecut mai bine de un secol. În de-

cursul acestei perioade pila a cunoscut transformări constructive esențiale, dar substanțele active au rămas aceleași, Zn și MnO_2, grație supratensiunii mari la degajarea hidrogenului pe cel dintîi și solubilității extrem de mici în electroliți și a unui preț de cost coborît ale celui din urmă. Pila se poate simboliza prin lanțul electrochimic următor:

$$(-)Zn/NH_4Cl_{[aq]}/MnO_2^{(+)}$$

iar reacțiile ce au loc într-însa prin ecuațiile:

$$Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-, \text{ la electrodul negativ} \qquad (5.\ IV)$$

$$2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH) + 2OH^-, \text{ la electrodul pozitiv} \qquad (5.\ V)$$

sau

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH), \text{ reacția globală din pilă} \qquad (5.\ VI)$$

În realitate reacțiile din pilă sînt mult mai complexe, după cum demonstrează formarea unor compuși ca $ZnO \cdot Mn_2O_3$; $Mn_2O_3 \cdot H_2O$; ZnO, $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ și $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$.

După cum rezultă din schema de reacție de mai sus, la electrodul pozitiv are loc o creștere de *p*H în timpul funcționării pilei. Ea poate deveni periculoasă peste valoarea 5,2 din cauza precipitării hidroxidului de zinc în piroluzită, soldată cu blocarea porilor masei active de la acest electrod.

Dorința de perfecționare a pilelor Leclanché a stimulat cercetările asupra proprietăților piroluzitei, care prezintă mai multe modificații, a căror compoziție se abate de la proporția stoechiometrică MnO_2. Clasificarea după provenință (naturală, activă, sintetică sau electrolitică) este pur formală și nu corespunde structurii rețelei cristaline. Cu excepția modificației β-MnO_2 toate celelalte au un domeniu de omogenitate larg, care depinde de variația stării de oxidare a manganului și de transformarea ionilor OH^- în O^{2-}. Au fost studiate comportările unor electrozi preparați cu formele α, β și γ-MnO_2. În figura 5.2 este redată variația potențialului de echilibru la reducerea α-MnO_2; variația continuă inițială a potențialului, cu deficitul de oxigen din MnO_2 reflectă reducerea în fază omogenă, *a*; limită inferioară a domeniului omogen este la $Mn_{1,87}$. Potențialul rămîne constant în domeniul bifazic *b*, unde analiza roentgenografică a pus în evidență hausmanitul (Mn_3O_4) alături de α-MnO_2. Dincolo de $MnO_{1,39}$ reducerea se face din nou în faza omogenă. Spre deosebire de α-MnO_2, reducerea modificațiilor β- și respectiv γ-MnO_2 se soldează cu prealabila transformare în formele γ și respectiv α și ulterioara apariție a hausmanitului.

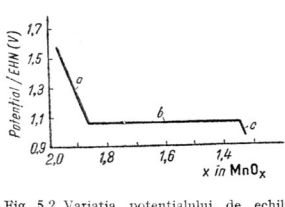


Fig. 5.2 Variația potențialului de echilibru în cursul reducerii α-MnO_2.

În figura 5.3 este schițată o secțiune într-o pilă uscată de tip Leclanché, variantă cilindrică, obișnuită. Menționăm că alegerea sortului de piroluzită constituie încă o „artă" a fabricantului; în general, se alege

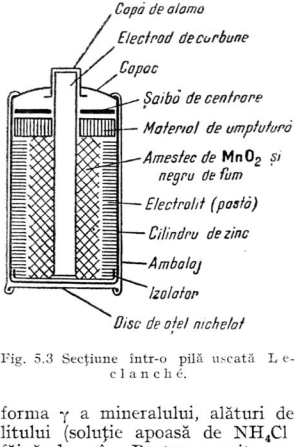


Fig. 5.3 Secțiune într-o pilă uscată Leclanché.

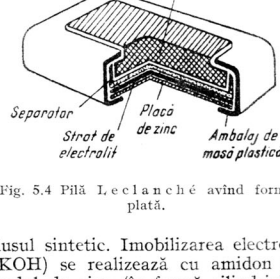


Fig. 5.4 Pilă Leclanché avînd forma plată.

forma γ a mineralului, alături de produsul sintetic. Imobilizarea electrolitului (soluție apoasă de NH_4Cl sau KOH) se realizează cu amidon și făină de grîu. Pentru a evita ca electrodul de zinc (în formă cilindrică) să se consume în urma acțiunii corozive a atmosferei, el se izolează cu ajutorul unui ambalaj din carton, oțel sau masă plastică. În zona electrolitului se găsește membrana care separă cei doi electrozi, de cele mai multe ori confecționată din hîrtie.

Pentru legarea în serie, în baterie, adeseori se folosesc pile avînd forma plată, schițată în figura 5.4; legarea în serie se face prin simpla suprapunere a pilelor.

Dacă MnO_2 din pila Leclanché alcalină este înlocuit cu HgO, se observă o îmbunătățire a densității volumice de energie W_v, ca urmare a unei capacități volumice L_v mai mari a HgO (v. tab. 5.1 și 5.2). Sistemul Zn-KOH-HgO era cunoscut ca sursă electrochimică de energie încă de pe la sfîrșitul secolului al 19-lea, dar nu a primit o soluție tehnică pentru construirea în serie decît spre mijlocul secolului nostru, prin amalgamarea electrodului de zinc. Și la această pilă supratensiunea hidrogenului este atît de mare încît descărcarea lui nu are loc.

Reacțiile care se desfășoară la cei doi electrozi sînt:

$$(-)\ Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \qquad (5.\ II)$$

$$(+)\ HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg + 2OH^- \qquad (5.\ III)$$

Sau global:

$$Zn + HgO \rightarrow Hg + ZnO \qquad (5.\ I\ a)$$

Dacă în preajma electrodului de zinc se depășește produsul de solubilitate precipită ZnO:

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \qquad (5.\ VII)$$

Pila este comercializată în formă cilindrică sau în formă de nasture; pulberea de amalgam de zinc presată constituie polul negativ, avînd o mare suprafață de reacție, iar amestecul de oxid roșu de mercur și grafit, presat,

polul pozitiv al pilei. Între cei doi electrozi se așază electrolitul, o soluție de KOH 40%, imobilizată fie în porii unor foi de hîrtie de filtru, fie în vată. Pentru a evita modificarea compoziției electrolitului în cursul descărcării pilei, acesta se saturează de la bun început cu ZnO. Oxidul roșu de mercur se introduce într-un mic exces față de oxidul de zinc, pentru a evita degajarea hidrogenului în pilă.

Prețul de cost relativ ridicat (v. tab. 5.3) și fabricarea mai dificilă fac pila Leclanché preferată în comparație cu pila Zn-HgO și restrîng aplicațiile acesteia din urmă în domeniile unde există limitări de spațiu, în special în aparatele de ascultat folosite în corectarea surzeniei și la stimularea mușchilor inimii la cardiaci.

O densitate de energie și mai mare se obține în pilele în care polul pozitiv este înlocuit cu oxid de argint (v. tab. 5.3); prețul ridicat limitează

Tabelul 5.3

Caracteristici experimentale ale unor pile uscate

Pila	Reacția	Tensiunea la borne (V)	Densitatea de energie		Prețul/kWh
			masică (Wh/kg)	volumică (Wh/l)	
Leclanché	$Zn + 2MnO_2 \xrightarrow{(NH_4Cl)} ZnO + Mn_2O_3$	1,25	50—60	100—120	1*
Leclanché alcalină	$Zn + 2MnO_2 \xrightarrow{(KOH)} ZnO + Mn_2O_3$	1,1—1,2	80	210	2
Cu oxid mercuric	$Zn + HgO \xrightarrow{(KOH)} ZnO + Hg$	1,1—1,3	80—100	270—370	5
Cu oxid de argint	$Zn + AgO \xrightarrow{(KOH)} ZnO + Ag$	1,5	120—190	370	10

*S-au exprimat prețuri relative, considerînd ca etalon pila Leclanché normală (~ 800 lei/kWh)

utilizarea lor la cazuri speciale. Masa activă a polului pozitiv se poate confecționa fie din Ag_2O, fie din AgO, dar din cauza solubilității considerabile a amîndurora, realizarea unor separatori eficienți este foarte dificilă. Cu AgO se obține tensiunea la borne superioară, dar potențialul său de electrod este atît de ridicat încît poate descompune apa cu degajare de oxigen (v. fig. 5.5):

$$2Ag + 2OH^- = Ag_2O + H_2O + e^-, \qquad \varepsilon^\circ = +0{,}345\ V, \qquad (5.\ VIII)$$

$$2OH^- = 1/2O_2 + H_2O + 2e^- \qquad \varepsilon^\circ = +0{,}401\ V, \qquad (5.\ IX)$$

$$Ag_2O + 2OH^- = 2AgO + H_2O + 2e^-, \qquad \varepsilon^\circ = +0{,}607\ V. \qquad (5.\ X)$$

De aceea, AgO se utilizează numai în acele pile în care electrolitul se adaugă puțin timp înainte de legarea lor în circuit.

În tabelul 5.3 figurează tensiunile la bornele pilelor uscate menționate mai sus, alături de densitățile de energie — masice și volumice; în ultima

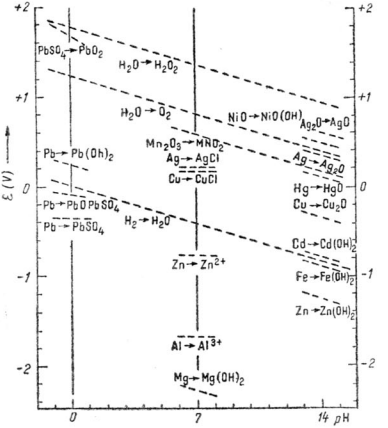


Fig. 5.5 Dependența de pH a unor potențiale de electrod, raportate la *EHN*.

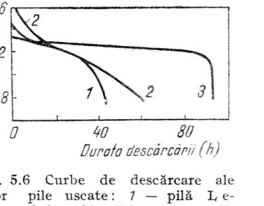


Fig. 5.6 Curbe de descărcare ale unor pile uscate: *1* — pilă Leclanché obișnuită; *2* — pilă Leclanché alcalină; *3* — pilă Zn/KOH/HgO.

coloană se compară prețurile de cost, luînd ca etalon prețul pilei Leclanché cu NH_4Cl.

Deși prețul energiei electrice produse de pilele uscate depășește cu mai bine de 10^3 ori prețul celei obținute de la rețea (v. tab. 5.3), pilele uscate și în special pilele Leclanché prezintă o mare importanță economică. Ea provine din simplitatea manipulării și ușurința transportului lor. Volumul pilelor aflate în uz variază între 0,1 cm³ și 1 m³, ceea ce corespunde la capacități disponibile variind între ordinul mAh și al 10^4 Ah și la puteri cuprinse între cîțiva μW și cîțiva MW. Aria utilizării lor este foarte întinsă, acoperind domenii extrem de diferite, cum sînt acționarea jucăriilor, alimentarea aparatelor de radio și televiziune sau a magnetofoanelor tranzistorizate, a aparatelor de uz menajer, a aparatelor folosite pentru combaterea surzeniei, a ceasurilor, a instalațiilor de semnalizare sau chiar generarea de energie electrică în rachete. O aplicație remarcabilă găsesc micile pile Leclanché la stimularea bătăilor inimii. În ultima vreme pilele cu oxid de mercur sînt preferate pilelor Leclanché. Ele alimentează un vibrator tranzistorizat, capabil să genereze într-un minut circa 80 impulsuri de 6 V și cîțiva mA și durata de 2 ms. Stimulatorul se introduce prin operație în abdomen și se înlocuiește după 1 sau 2 ani.

Larga utilizare de care se bucură pilele Leclanché poate fi ilustrată prin producția mondială anuală, care este de ordinul miliardelor de bucăți.

În figura 5.6 sînt redate curbele de descărcare ale unor pile uscate de dimensiuni egale (diametrul 14 mm, înălțimea 50 mm) cu un curent de 25 mA timp de 6 ore zilnic. Păstrarea constantă a tensiunii la borne vreme mai îndelungată, precum și o energie electrică mai mare, fac pilele cu oxid de mercur superioare în comparație cu pilele de tip Leclanché.

5.2.2. PILE PRIMARE CARE SE POT ACTIVA

Modificările survenite prin îmbătrînire, coroziune şi autodescărcare, în cursul depozitării, cauzează limitări decisive în dezvoltarea unor pile primare. Totuşi, reacţiile indezirabile se pot evita, dacă punerea în funcţiune a pilei (activarea ei) se face scurt timp înainte de utilizare. Activarea se face prin adăugarea sau regenerarea electrolitului, prin încălzirea pilei (activare termică) sau prin introducerea unui gaz (activare cu gaz).

Adeseori reacţiile parazite dintre electrolit şi electrozii metalici constituie cauza unei reduse capacităţi de depozitare a pilelor. De aceea, în unele pile, electrolitul se adaugă numai înaintea folosirii. Activitatea cu apă de mare, se poate aplica la următoarele sisteme:

Mg/apă de mare/CuCl $E_B = 1{,}2$ V;

Mg/apă de mare/AgCl $E_B = 1{,}3$ V.

Al doilea sistem, deşi porneşte de la materii prime mai scumpe, prezintă avantajul unei tensiuni la borne mai mari şi funcţionează satisfăcător chiar şi la temperaturi mai coborîte. Deoarece electrolitul nu trebuie introdus în timpul depozitării, densitatea de energie masică este relativ ridicată: 40 Wh/kg; cea volumică se cifrează la 70 Wh/l.

O pilă activă prin umplere, de tip metal-aer, este următoarea:

Mg/soluţie $NaCl/O_2$ (Pt, Ni, Ag).

Prin schimbarea electrolitului şi înlocuirea magneziului consumat, ea se poate activa de mai multe ori. Electrodul de magneziu poate fi adaptat la solicitări de mai lungă sau mai scurtă durată, prin aliere cu Al, Zn, Hg sau alte metale grele, iar soluţiei de 3—10% NaCl i se poate adăuga apă de conductibilitate, apă de rîu sau de mare. Folosind ca electrolit soluţii de săruri de amoniu sau calciu, se poate asigura o funcţionare la temperaturi de pînă la —10 °C. Ca electrod de aer se utilizează nichel sau argint sub formă de plasă, pe care se fixează catalizorul de platină sau argint cu ajutorul teflonului.

În pilele activate termic, toţi componenţii se găsesc la locurile lor. Electrolitul este un conductor solid la temperatura ordinară şi pentru punerea în funcţiune a pilei, este necesară aducerea lui în stare topită. Pînă în prezent s-au dezvoltat puţine asemenea sisteme, iar ca exemplu se poate cita pila:

$Ca/LiCl\text{-}KCl$ (eutectic)$/ZnCrO_4$

În locul calciului se poate utiliza şi magneziul, iar cromatul de zinc se poate substitui cu oxid de Fe, V sau W. După activarea termică, realizată prin încălzire la 400—600 °C, pilele îşi pierd repede caracteristicile, din cauza autodescărcării şi a coroziunii. De aceea, ele se pot utiliza doar intervale de timp scurte, cuprinse între cîteva secunde şi cîteva minute.

În pilele activate cu gaz formarea electrolitului are loc prin introducerea unei substanţe gazoase între electrozi. Dacă între aceştia se găseşte o anhidridă acidă, prin suflarea de vapori de apă, pila se activează prin formarea unei soluţii apoase de acid, care joacă rolul de electrolit. Formarea electrolitului devine posibilă şi în urma reacţiei dintre amoniac gazos şi NH_4SCN cristalină (prin formarea unei soluţii de rodanură în amoniac) sau dintre BF_3 gazos şi $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ solid; în acest din urmă caz se

formează o soluție apoasă de HBF_4 și acid boric. O pilă activată cu amoniac gazos, avînd ca electrozi Mg și PbO_2, este capabilă de sarcini de 35—60 mA/cm², sub tensiune de 1,5 V.

5.2.3. PILE PRIMARE NECONVENȚIONALE

Alături de *pila Leclanché* (Zn/MnO_2, C) (1866) și derivatele din aceasta, rezultate prin înlocuirea anodului cu magneziu sau aluminiu și a depolarizantului catodic cu oxizi de argint sau mercur, electrochimia ultimelor două decenii a pus la îndemîna omului civilizat o serie de sisteme neconvenționale, superioare prin performanțe și perspective de aplicații. Spațiul avut la dispoziție nu îngăduie expunerea lor exhaustivă și de aceea se vor menționa doar cîteva pile echipate cu anod de litiu, metal alcalin avînd masa echivalentă minimă și potențial de electrod situat la extrema negativă (—3,045 V/EHN), deci incompatibil cu apa ca solvent al electrolitului.

Una din acestea este *pila* Li/SO_2, avînd densitatea de energie de 330 Wh/kg (525 Wh/dm³), o tensiune la borne de 3 V, o caracteristică de descărcare plată, bune proprietăți de depozitare și un domeniu termic de funcționare maxim (de la —54 la +71°C).

Reacția electrochimică activă (REMA) este următoarea:

$$2Li + 2SO_2 \rightarrow Li_2S_2O_4; \qquad (5.\ XI)$$

dioxidul de sulf lichid (70% masic), adiționat de LiBr, este dizolvat în acetonitril. Presiunea internă a pilei este, inițial, de 3—4 atm (21°C), dar scade în timpul descărcării.

Construcția cilindrică etanșă are la bază înfășurarea unor folii dreptunghiulare suprapuse de litiu, separator de polipropilenă poroasă, apoi un strat catodic alcătuit dintr-un amestec de SO_2, negru de fum, teflon, o folie de aluminiu și un nou strat de separator. Pila prevăzută cu un ventil, de siguranță, se fabrică în moduli de 0,45—30 Ah și are utilizări multiple, cum ar fi alimentarea de balize sonore, în aviație, în programele spațiale, în industrie în memorii, microprocesoare, la teleghidarea unor vehicule mici, electrotracțiune (densitatea masică de energie este de cinci ori mai mare ca a acumulatorului convențional PbO_2/Pb), amorsarea rachetelor, etc.

Descoperită spre sfîrșitul anilor '60, *pila* $Li/SOCl_2$ s-a bucurat de o atenție deosebită în deceniul următor, iar în 1974 se semnalează implantarea ei în organismul uman, cu scopul de-a alimenta stimulatoare cardiace (pacemaker). După 1975 se construiesc baterii avînd capacitatea de 10^4 Ah, pentru aplicații militare. Este convertizorul electrochimic dotat cu densitate masică de energie maximă atinsă pînă azi: 600—660 Wh/kg. REMA este următoarea:

$$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4Li + SO_2 + S \qquad (5.\ XII)$$

Preluarea potențialului catodic revine cărbunelui, care în amestec cu 10% teflon, prezintă calități mecanice superioare pentru un electrod care se dilată în timpul funcționării. Ca electrolit se utilizează $LiAlCl_4$ și eficiența utilizării depolarizantului catodic ($SOCl_2$) este decisă de intensitatea de curent debitată de pilă.

Pila, prevăzută cu ventil de siguranță, se construiește în formă cilindrică la capacități mici și medii sau în forme prismatice, la capacități mari ($2-10 \times 10^3$Ah).

Pila Li/I_2 a fost menționată în literatură în anul 1970, dar cercetările au debutat cu doi ani înainte. În 1972 s-a realizat și prima implantare în corp omenesc, devenind apoi pilă standard pentru industria stimulatoarelor cardiace. Deși, din cele peste 500 000 de bucăți fabricate pînă în 1980, mai mult de 400 000 au fost implantate și servesc la alimentarea stimulatoarelor cardiace, pila are aplicații și în alte domenii în care sînt necesari curenți slabi (ceasornice electronice, memorii etc.). Marea lor stabilitate (tensiunea la borne se păstrează constantă peste 10 ani) le conferă calitatea de surse standard pentru circuite electronice.

Iodul este încorporat într-o matrice de poli-2-vinil-piridină (P2VP), de unde este liberat pe măsură ce pila debitează curent, conform următoarei REMA:

$$2Li + P2VP \cdot 2nI_2 = 2LiI + P_2VP \cdot (n-1)I_2 \qquad (5.\ XIII)$$

Rezistivitatea depolarizantului catodic depinde de raportul molar I_2/monomer și este minimă pentru valoarea de 3,5.

Stratul de iodură de litiu care se formează în cursul descărcării se îngroașă, cauzînd creșterea impedanței; scăderea bruscă a tensiunii la borne indică epuizarea pilei.

Pila se caracterizează printr-o densitate de energie masică de 210 Wh/kg (0,75 Wh/cm³), are o tensiune de 2,8 V și se construiește sub formă de elemente avînd capacități cuprinse între 1,3 și 3,0 Ah. Tehnologia de fabricație este foarte bine pusă la punct, minuțios controlată, pe etape și final, iar lipsa unor produși gazoși permite ermetizarea ei.

5.3. PILE SECUNDARE (ACUMULATOARE)

5.3.1 SISTEME CONVENȚIONALE

În practica zilnică a pătruns în uz un număr mic de acumulatoare; acestea sînt: acumulatorul cu plumb, acumulatorul Ni-Fe, Ni-Cd și Ag_2O-Zn. Ele sînt constituite prin asocierea unui electrod de specia întîi cu altul de specia a doua, iar electrolitul este acid la cel dintîi și alcalin la următoarele. Unele cunosc o tehnologie tradițională și faptul că reacția electromotrice activă se desfășoară între substanțe comune și în electrolit apos, explică denumirea de acumulatoare convenționale ce au primit-o.

Acumulatorul cu plumb (P l a n t é, 1859) se simbolizează prin următorul lanț electrochimic:

$$PbO_2/H_2SO_{4,aq}/Pb$$

Reacțiile care se petrec la cei doi electrozi atunci cînd acumulatorul furnizează energie electrică (se descarcă) sînt:

$$(-)\ Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-, \text{ cu } \Delta G^\circ = -13{,}95 \text{ kcal/mol și } \varepsilon^\circ = \varepsilon = 0{,}303 \text{ V}/EHN; \qquad (5.\ XIV)$$

$$(+)\ PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O, \text{ cu } \Delta G^\circ = -74{,}99 \text{ kcal/mol și } \varepsilon^\circ = \varepsilon = 1{,}627 \text{ V}; \qquad (5.\ XV)$$

sau global:

$$Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O, \quad \text{cu}$$
$$\Delta G^\circ = -88{,}94 \text{ kcal/mol şi } E^\circ = 1{,}930 \text{ V.(5. XVI)}$$

Reacţiile sînt reversibile, ceea ce permite regenerarea acumulatorului printr-un proces de electroliză. Pentru aceasta acumulatorul se leagă în paralel cu polii unei surse de curent continuu, cînd are loc reacţia inversă:

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2SO_4H^- + 2H^+ \quad (-5.\ XVI)$$

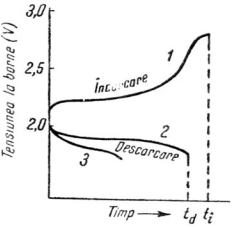


Fig. 5.7. Curbe de încărcare şi descărcare la acumulator cu plumb: *1,2* – aceeaşi intensitate I_1; *3* – intensitate $I_3 < I_1$.

Dacă acumulatorul nu funcţionează în condiţii standard, *FEM* se calculează cu expresia:

$$E = \left(0{,}303 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}}\right) + 1{,}627 + \left(\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+}^3 \cdot a_{HSO_4^-}}{a_{H_2O}^2}\right),$$

$$E = 1{,}930 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{H^+} a_{HSO_4^-}}{a_{H_2O}}. \tag{5.7}$$

unde a_i reprezintă activitatea speciei i. În acumulatorii cu plumb, folosiţi în practică, concentraţia acidului sulfuric este de circa 33% (în greutate), unde conductivitatea electrolitului este maximă, iar supratensiunea ohmică minimă; la această concentraţie *FEM* depăşeşte cu puţin 2V. Valoarea teoretică a densităţii de energie masică este de 161 Wh/kg; în realitate nu se atinge nici o pătrime din aceasta, din cauza diluării acidului, din cauza adaosului de substanţe de încărcare a masei active de la electrozi, datorită balastului constituit de diversele componente inactive ale acumulatorului (bac, conductori etc) şi a supratensiunii.

La încărcarea şi descărcarea acumulatorului cu un curent constant, acelaşi în ambele cazuri, tensiunea la borne variază după curbele *1* şi *2* din figura 5.7. Dacă intensitatea curentului de descărcare este mai mare, se obţine curba *3*, inferioară curbei *2*, din cauza unei polarizări mai pronunţate şi a unei epuizări mai rapide a masei active de la electrozi.

Gradul de utilizare a sarcinii încărcate, aşa-numitul randament de încărcare r_i, se calculează cu ecuaţia:

$$r_i = \frac{t_d}{t_i}, \tag{5.8}$$

unde t_d şi t_i reprezintă duratele de descărcare şi respectiv încărcare. Dacă intensitatea curentului nu este aceeaşi la încărcare şi descărcare,

$$r_i = \frac{t_d \ I_d}{t_i \ I_i}. \tag{5.9}$$

Randamentul de energie, r_W, se obţine cu ajutorul relaţiei:

$$r_W = \frac{\int_0^{t_d} I_d \ E_{B,d} \ dt}{\int_0^{t_i} I_i \ E_{B,i} \ dt}, \tag{5.10}$$

unde $E_{B,d}$ și $E_{B,\hat{i}}$ sînt tensiunile la bornele acumulatorului, la descărcare și respectiv încărcare. Valorile integralelor din relația (5.10) sînt proporționale cu mărimile suprafețelor definite de curbele de descărcare și încărcare, axele de coordonate și limitele de timp t_d și t_i din figura 5.7. La o descărcare de 20 de ore, densitatea de energie a acumulatorului se cifrează la 35 Wh/kg; ea poate scădea la numai 11 Wh/kg, în cursul unei descărcări brutale de 10 minute. În practică rareori se depășește 20% din densitatea de energie masică teoretică a acumulatorului (tab. 5.4); tabelul conține și numărul de cicluri de încărcare-descărcare pe care le suportă acumulatorul cu plumb, în comparație cu alte acumulatoare.

Tabelul 5.4

Densități de energie masică W_g, teoretică și practică și numărul de cicluri de încărcare-descărcare suportate de diversele tipuri de acumulatoare.

Tipul de acumulator	Tensiunea la borne (V) la $I = 0$	W_g(Wh kg)		Cicluri de încărcare-descărcare
		teoretică*	practică	
Pb	2,0	161	10–35	500–1 500
Ni-Fe	1,6	250	25–35	–3 000
Ni-Cd	1,35	210	25–30	1 000–2 000
Ag-Zn	1,6	220(Ag...Ag_2O) 350(Ag...Ag_2O_2)	70–130	50
Ag-Cd	1,5	156(Ag...Ag_2O) 245(Ag...Ag_2O_2)	30–45 45–60	~ 200

* Inclusiv masa electrolitului

S-a menționat că în cursul procesului de încărcare, la cei doi poli ai acumulatorului se reface Pb(−) și respectiv PbO_2(+). Cînd procesul de regenerare a maselor active s-a terminat, începe electroliza apei; degajarea de hidrogen și oxigen la cei doi electrozi (Pb și respectiv PbO_2) constituie un indiciu pentru sfîrșitul încărcării. După cum se observă din figura 5.6, degajarea hidrogenului pe electrodul de plumb și a oxigenului pe electrodul de bioxid de plumb sînt avantajoase din punct de vedere termodinamic. În realitate, obstacolele cinetice, soldate fenomenologic cu o mare supratensiune pentru aceste reacții indezirabile, explică funcționarea acumulatorului de plumb. Totuși, eliminarea completă a reacțiilor parazite, nu este posibilă. O autodescărcare puternică este consecința descărcării hidrogenului (polul negativ) și reducerii PbO_2 de către plumbul din matrița polului pozitiv, care se suprapun peste reacțiile de electrod și determină formarea unor potențiale mixte; la polul negativ:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \text{ (reacția la electrod)} \qquad \text{(5. XVI)}$$

$$Pb + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2$$

iar la polul pozitiv:

$$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$$

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O \text{ (reacția la electrod)} \qquad \text{(5. XVII)}$$

$$PbO_2 + Pb + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Reacția de descărcare a hidrogenului este catalizată de metalele nobile sau ionii acestora. De aceea, prezența accidentală a lor în acumulator poate compromite iremediabil buna lui funcționare.

O pierdere ireparabilă a capacității poate surveni în urma sulfatării electrolizilor. Sulfatarea constă în îmbătrînirea $PbSO_4$ care se formează la descărcarea și autodescărcarea acumulatorului; granulele de sulfat de plumb se măresc și devin mai greu oxidabile sau reductibile. Sulfatarea se poate minimiza printr-o exploatare îngrijită a acumulatorului.

Conform reacției (5.XVII), în cursul descărcării se consumă acid sulfuric, ceea ce determină scăderea densității electrolitului de la 1,26 g/cm³, cît este în stare de încărcare, la circa 1,10 în stare descărcată. Măsurarea densității electrolitului din acumulator oferă o cale comodă de apreciere a stării de încărcare a acestuia.

Electrozii, confecționați după diverse tehnologii, se găsesc fixați într-un bac de masă plastică sau ebonită rezistentă la acid și separați prin plăci de masă plastică poroasă, pentru a se evita scurt-circuitarea lor.

În figura 5.8 sînt redate cîteva tipuri de electrozi utilizați în acumulatoare cu plumb.

În plăci pozitive de mare suprafață (fig. 5.8, *a*) masa activă de PbO_2 se formează pe lamelele de plumb, prin oxidare anodică. Plăcile în formă

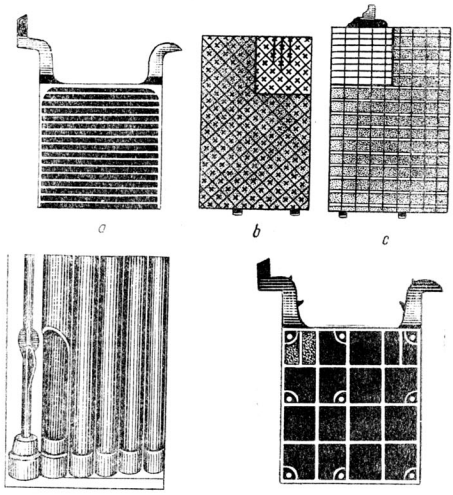


Fig. 5.8 Tipuri de electrozi utilizați în acumulatoarele cu plumb:
a — anod cu suprafață mare; *b* — anod în formă de rețea; *c* — catod în formă de rețea; *d* — plăci pozitive blindate; *e* — placă negativă cu depozit în „dulăpioare".

de grătar (fig. 5.8, *b* și *c*) conțin pasta de masă activă gata formată în momentul livrării acumulatorului. Pentru formare, pasta care constă din oxid PbO cu conținut de 20—40% pulbere de plumb amestecată cu soluție diluată de H_2SO_4, încorporată în plăci se supune încălzirii iar apoi electrolizei în soluție de acid sulfuric (reducere prin plăci negative și oxidare pentru cele pozitive).

Deosebit de avantajoși, ca volum și masă, sînt electrozii blindați realizați în ultimii ani. Pentru prepararea lor, masa activă se încorporează în tuburi confecționate din țesături de masă plastică sau fibră de sticlă, puse în contact cu ajutorul unor bastonașe (centrale) de plumb (fig. 5.8, *d*).

Plăcile din figura 5.8, *e* au formă de rețea cu ochiurile mari; din urmă sînt acoperite cu tablă de plumb ce conțin găuri fine.

Principala utilizare a acumulatorului cu plumb este la motoarele cu ardere internă; se mai folosește la acționarea unor automotoare de cale ferată și a unor electrocare, la alimentarea unor instalații de semnalizare, de alarmă, în laboratoare etc.

Eforturile depuse pentru realizarea unor acumulatoare robuste au dus la crearea acumulatoarelor alcaline Ni-Fe și Ni-Cd (Edison și Jungner, la începutul secolului nostru). Ele au cunoscut o epocă de înflorire prin 1910, cînd electromobilul ajunsese la mare modă. Dezvoltarea rapidă ulterioară a motorului cu ardere internă a alungat electromobilul la muzeu, dar numai pentru cîteva decenii; astăzi asistăm la un reviriment al tracțiunii electrice chemate să înlocuiască motorul cu ardere internă, care constituie sursă de poluare a aerului din marile orașe.

Bateriile alcaline Ni-Fe și Ni-Cd ocupă un loc important în domeniul fabricării surselor electrochimice de energie electrică și au înregistrat un avînt apreciabil în ultimii ani, după crearea variantei ermetic izolate de aerul atmosferic.

Reacțiile globale care au loc la electrozii acumulatorului Ni-Fe sînt următoarele:

$$(-)\ Fe + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2e^- \qquad (5.\ XVIII)$$

$$(+)\ 2Ni(OH)_3\ [\text{sau } 2NiO(OH) \cdot 2H_2O] + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^- \qquad (5.\ XIX)$$

sau global:

$$Fe + 2Ni(OH)_3 \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \qquad (5.\ XX)$$

Se pare că dizolvarea fierului are loc prin intermediul stratului de oxigen adsorbit, format în urma descărcării ionilor OH^-. Hidroxidul adsorbit, $Fe(OH)_{ads}$ și oxidul adsorbit FeO_{ads} reacționează mai departe cu formare de ioni $HFeO_2^-$, a căror hidroliză duce final la $Fe(OH)_2$:

$$Fe + OH^- \rightarrow Fe(OH)_{ads} + e^- \quad \textit{(reacție rapidă)} \qquad (5.\ XXI)$$

$$Fe(OH)_{ads} + OH^- \rightarrow FeO_{ads} + H_2O + e^- \quad \textit{(reacție lentă)} \qquad (5.\ XXII)$$

$$FeO_{ads} + OH^- \rightarrow HFeO_2^- \quad \textit{(reacție rapidă)} \qquad (5.\ XXIII)$$

$$HFeO_2^- + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + OH^- \quad \textit{(hidroliză)} \qquad (5.\ XXIV)$$

În privința etapelor intermediare de la polul pozitiv, lucrurile sînt mai puțin clare; nu se știe dacă la încărcare din $Ni(OH)_2$ se formează mai întîi un oxid de nichel (IV), care împreună cu $Ni(OH)_2$ duce la NiO(OH) sau mai întîi NiO(OH) și apoi oxidul de nichel (IV) ușor reductibil.

Autodescărcarea prin degajarea de hidrogen gazos se explică la fel ca la acumulatorul acid cu plumb.

Avantajele acumulatorului alcalin asupra celui cu plumb sînt următoarele: — insensibilitate față de suprasolicitări mecanice și electrice (suportînd descărcare completă);
— suportă un mare număr de încărcări (v. tab. 5.4);
— întreținere simplă.

Principalele dezavantaje de semnalat, ar fi:
— tensiune la borne mai mică (1,35—1,65 V);
— randament mai mic;
— preț de cost mai ridicat.

Utilizarea lor este preferată acolo unde există condiții grele de lucru, cum ar fi la iluminarea trenurilor și la acționarea locomotivelor din mine.

Pentru a face acumulatoarele utilizabile în orice condiții se cere evitat riscul vărsării electrolitului agresiv și eliminarea unor operații de întreținere și a unor pericole legate de acestea. Eforturile întreprinse în această direcție au dus la realizarea acumulatoarelor închise ermetic (anii 1940—50). Unul din acumulatoarele fabricate și în această variantă este acumulatorul alcalin Ni-Cd, în care au loc reacții globale cu totul asemănătoare celor din acumulatorul Ni-Fe, și anume:

$$(-)\ Cd + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^- \qquad (5.\ XXV)$$

$$(+)\ 2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^- \qquad (5.\ XXVI)$$

sau global:

$$Cd + 2NiO(OH) + 2H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \qquad (5.\ XXVII)$$

La acumulatorul neizolat de aerul atmosferic, gazul detonant ce se poate forma la supraîncărcare poate face acumulatorul să explodeze. Dacă hidroxidul de Cd de la polul negativ este în exces, se poate ajunge la situația în care la electrodul pozitiv, deja încărcat, începe degajarea oxigenului, înainte de reducerea completă a $Cd(OH)_2$ de la polul negativ. La o anumită valoare a presiunii, oxigenul pătrunde în porii electrodului de cadmiu, fără a se degaja din electrolitul imobil, aflat în capilarele separatorului microporos. La contactul trifazic oxigen-electrolit-electrod de cadmiu, reducerea oxigenului (și implicit oxidarea cadmiului) are loc cu o viteză mare și reacția de încărcare este stînjenită, dacă nu compromisă.

Pericolul degajării gazoase există nu numai la supraîncărcare ci și la o descărcare exagerată. Din cauza unor fluctuații de calitate întîmplătoare, survenite în cursul fabricării, nu toate elementele unei baterii de acumulatoare posedă același grad de încărcare. Prin descărcarea prematură a unei pile dintr-o baterie de pile legate în serie, poate avea loc o inversare a polilor ei și, în urma electrolizei inițiate, să se formeaze de asemenea gaz detonant. Acest dezavantaj poate fi evitat prin incorporarea în electrozi a unei cantități de masă antipolară. În acumulatoarele fabricate în zilele noastre, la electrodul de nichel se adaugă așa de mult $Cd(OH)_2$ (masă antipolară), încît chiar și în condiții de totală oxidare a cadmiului de la electrodul negativ, în electrodul pozitiv se mai găsește încă hidroxid de cadmiu neredus; prin aceasta degajarea hidrogenului este evitată. Degajarea eventuală a oxigenului nu mai afectează cadmiul de la electrodul negativ ci pe cel din masa antipolară conținută în electrodul de nichel.

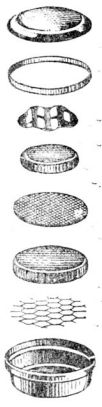


Fig. 5.9 Componenţii unui acumulator capsulat Ni-Cd.

Dacă descărcarea se face în proporţie de 25%, viaţa acumulatorului este prelungită pînă la cîteva mii de cicluri de încărcare; în schimb, descărcări de 75% scurtează viaţa acumulatorului la numai cîteva sute de cicluri de încărcare.

Părţile componente ale unui acumulator capsulat, avînd forma unui nasture, se văd în figura 5.9. Masele active se găsesc presate în coşuleţe făcute din ţesătură de sîrmă de nichel; un disc separator îmbibat cu electrolit realizează contactul electrolitic dintre acestea.

Asemenea acumulatoare se fabrică din 1953, au capacităţi variind între 4 mAh şi 30 Ah şi se folosesc în tehnica sateliţilor şi la alimentarea unor aparate independente de reţeaua de curent electric.

Sînt în curs cercetări pentru realizarea unor acumulatoare de plumb capsulate şi ieftine, a căror utilizare la alimentarea unor televizoare portative pare a fi deosebit de atractivă.

Încercările de a face sistemul $Zn\text{-}Ag_2O_2$, întîlnit la pilele primare uscate, regenerabil prin încărcare, întîmpină dificultăţi datorate, în principal, solubilităţii apreciabile a oxizilor de zinc în electrolit alcalin şi a tendinţei zincului de a forma dendrite în cursul procesului de încărcare, ceea ce duce la scurtcircuitarea internă a pilei. Utilizarea unor membrane separatoare semipermeabile pare să constituie o rezolvare parţială a problemei şi sistemele practic realizate se caracterizează prin densităţi de energie relativ mari (v. tab. 5.4). Dar preţul de cost ridicat şi viaţa scurtă (~50 de cicluri de încărcare-descărcare) limitează aplicarea lor numai în scopuri speciale din domeniul militar şi tehnica zborurilor spaţiale.

5.3.2. SISTEME NECONVENŢIONALE

Printre sursele electrochimice de energie neconvenţionale acumulatorul zinc-aer cunoscut şi într-o variantă de pilă galvanică primară, se bucură de un interes deosebit. Fabricat deocamdată pe scară limitată, el constituie un rival potenţial al acumulatoarelor larg răspîndite actualmente. Folosirea lui ca sursă de energie pentru echipament portativ, cum ar fi radiouri, magnetofoane, aparate de filmat etc, cu un randament superior celui din acumulatoarele cu plumb este promiţător, deşi dezavantajul autodescărcării, încă nerezolvat satisfăcător, trage destul de greu în cumpănă. Deoarece randamentul de conversie a energiei chimice în electricitate poate atinge valori de circa 50%, iar densitatea masică de energie se apropie de 180 Wh/kg, bateriile zinc-aer prezintă caracteristici ce le-ar face apte şi la alimentarea unor electromobile.

Electrodul pozitiv este poros, iar substanţa activă este oxigenul din aerul atmosferic, amintind prin funcţionarea sa de electrodul echivalent

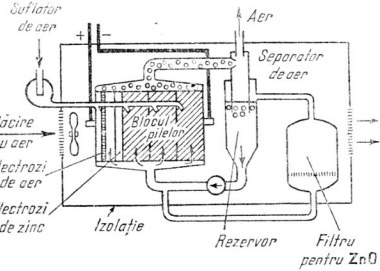


Fig. 5.10 Schema de funcționare a unei baterii de pile Zn-aer.

din pilele de combustie (v. secțiunea 5.4). În figura 5.10 este redată schema de funcționare a unui acumulator Zn-aer ; electrolitul alcalin circulă prin celulă, pentru a îndepărta oxidul de zinc format și a evita astfel pasivarea electrodului de zinc; oxidul de zinc este filtrat și depozitat, în timpul descărcării urmînd să reintre în circuit în timpul încărcării, cînd se reduce la zinc metalic. La electrodul de aer, în timpul încărcării se degajă oxigen, care se răspîndește în aer, iar în timpul descărcării are loc reducerea oxigenului din aerul atmosferic. Reacția globală electromotric activă este deci :

$$Zn + 1/2O_2 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftarrows}} ZnO \qquad (5.XXVIII)$$

În ultima vreme se acordă importanță ansamblului metal alcalin (în special Na)-sulf, realizat încă în 1966 sub formă de pilă secundară (acumulator) avînd electrolit solid din β-alumină. Reacția electromotric activă, reversibilă, constă din formarea Na_2S din elemente, și se caracterizează printr-o entalpie liberă standard de — 89,2 kcal/mol. Pila posedă densități masice de energie practic cuprinse între 100 și 200 Wh/kg, funcționează între 350 și 400°C și este destinată în special la tracțiunea automobilă. Forma pilelor este cilindrică, avînd înălțimea de 10—20 cm și diametrul de 2—2,5 cm și grosimea peretelui electrolitului solid tubular de 0,5—1 mm, dar nu este exclusă nici forma plată. Într-o altă variantă, masa ceramică de β-alumină este înlocuită cu tuburi capilare de sticlă specială cu un mare conținut de Na_2O, avînd diametrul de 50 microni și grosimea pereților de 8 microni. Tuburile capilare, reunite într-un mănunchi, sînt umplute cu sodiu și se găsesc imerse în masa de sulf topit. Deși sticla este mai puțin conductoare ca β-alumina, suprafața pe care o oferă tuburile de sticlă pentru transportul ionilor Na^+ este mult mai mare. Subțirimea tuburilor constituie și un avantaj pentru fiabilitatea funcționării pilei ; spargerea unei capilare permite contactul direct, nedorit, dintre sodiu și sulf, soldat cu obstruarea spărturii cu sulfură de sodiu solidă. La pila construită cu masă ceramică de β-alumină, spărturile apărute în aceasta din urmă sînt urmate de reacția explozivă dintre Na și S.

Elementele Na-S asociate în baterii avînd puteri ce pot atinge zeci de kW s-au experimentat la tracțiunea automobilă.

Viaţa bateriilor Na-S este limitată — la maximum 1 000—2 000 ore de funcţionare, corespunzătoare la un număr egal de cicluri încărcare-descărcare, cu 0,25—0,5 A/cm². Limitarea provine de pe urma degradării electrolitului ceramic, din cauza acumulării ireversibile a sodiului în el.

Alte surse de inconveniente se semnalează în legătură cu electrodul de sulf, unde prezenţa mai multor specii de polisulfuri, nemiscibilitatea sulfului topit cu polisulfurile şi lipsa de conductibilitate a sulfului pot limita transferul de masă şi, în consecinţă, curentul debitat de acumulator. Deoarece sulful este un izolator, conductibilitatea sa electrică se cere îmbunătăţită prin adaos de grafit sau pîslă de grafit ; aceasta din urmă este preferabilă, deoarece pulberea de grafit reduce fluiditatea lichidului din spaţiul catodic.

În sfîrşit, nu trebuie ignorate dificultăţile pe care le generează caracterul coroziv al Na şi al S în stare lichidă. O bună rezistenţă manifestă oţelul inoxidabil, care serveşte atît la confecţionarea cilindrului exterior ce conţine sulful topit şi, concentric, tubul de β-alumină, cît şi a colectorului de curent la anod.

5.4. PILE DE COMBUSTIE

5.4.1. DEFINIŢIE ŞI ISTORIC

Cum s-a menţionat (secţ. **5.1**), pilele de combustie sînt generatoare de energie electrică alimentate continuu cu specie activă la electrozi. La electrodul de combustibil are loc oxidarea acestuia din urmă cu oxidantul alimentat la celălalt electrod. Printre cei mai obişnuiţi combustibili se citează H_2, CH_3OH, N_2H_4, hidrocarburi, CO ş.a., iar ca oxidant oxigenul pur sau diluat. (aer atmosferic) ş.a.

Cea mai bine studiată şi mai răspîndită este pila hidrogen-oxigen (H_2–O_2), care a servit ca sursă de energie electrică şi apă, pe capsulele trimise în cosmos în cadrul proiectelor *Gemini* şi *Apolo*. În această pilă, procesul electromotric activ, invers electrolizei, constă în sinteza apei din elementele constitutive ; reacţia controlată, eliberează energie electrică şi căldură în cantitate echivalentă cu entalpia reacţiei de formare a apei.

Figura 5.11 reproduce schema pilei de combustie H_2-O_2 utilizată în proiectul Gemini. Între doi electrozi subţiri de titan acoperit cu catalizor de platină, se găsea un strat subţire de răşină schimbătoare de ioni alcătuită dintr-un amestec de acid polistirensulfonic, politetrafluroroetilenă, plastifiant ş.a. ; grosimea pilei nu depăşeşte 0,5 mm.

În pilă au loc următoarele reacţii:

$$(+)\ 2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \qquad (5.\ XXIX)$$

şi

$$(-)\ O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (5.\ XXX)$$

Deoarece conductibilitatea electrică a membranei este puternic dependentă de conţinutul de apă, acesta se reglează cu ajutorul unor meşe de drenaj sau de alimentare prin capilaritate (fig. 5.11). Performanţele unui

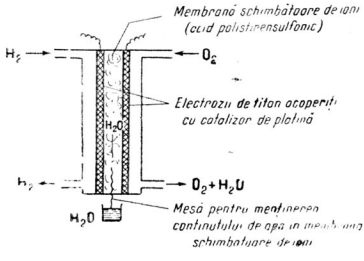


Fig. 5.11 Schema pilei de combustie H_2-O_2, folosită pe navele proiectului G e m i n i.

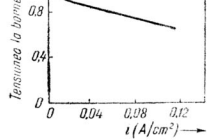


Fig. 5.12 Performanțele une pile de combustie H_2-O_2.

singur element (pilele se folosesc asamblate în baterii ce însumează zeci de elemente) sînt redate în figura 5.12. O mare pierdere de putere se datorează rezistenței membranei schimbătoare de ioni (polarizare ohmică) și supratensiunii manifestate de electrodul de oxigen. Bateria utilizată pe cea dintîi navă Gemini avînd oameni la bord, avea puterea medie de 900W și cea maximă de 2 KW. Sistemul furniza și 0,56 l de apă/kWh de energie electrică.

Ideea pilei de combustie datează de pe la începutul secolului trecut și se leagă de numele lui D a v y (1802), iar posibilitatea realizării ei a fost demonstrată în 1839 de G r o v e, care oxida hidrogen cu oxigen într-un voltametru, cu paralela producere de energie electrică.

Problema electrozilor și a electrocatalizorilor incorporați în aceștia a constituit temă centrală în cercetările consacrate pilelor de combustie. Însă prin 1889 se semnala scăderea activității catalitice a negrului de platină păstrat în contact cu electroliții, iar prin 1913 costul electrozilor era simțitor redus prin introducerea cărbunelui ca suport al electrocatalizorului de platină.

Electroliții topiți au fost încercați încă de prin a doua jumătate a secolului trecut, iar în 1894 O s t w a l d făcea propunerea, îndrăzneață pe acea vreme, de a înlocui mașinile termice cu pile electrochimice, în care cărbunele să fie oxidat la CO_2, iar oxigenul redus.

În al treilea și al patrulea deceniu al secolului nostru se înregistrează o scădere a interesului pentru pilele de combustie, din cauza părerii ce se formează în acel timp, că electrooxidarea combustibililor organici lichizi nu poate primi o soluție practică. Situația se schimbă după cel de-al doilea război mondial și revirimentul este marcat de cercetările lui D a v t i a n asupra electroliților solizi utilizați în pilele de combustie fierbinți alimentate cu hidrocarburi și de cercetările lui F.T. B a c o n asupra pilei H_2-O_2 cu electrolit alcalin. Cerințele de generatori de putere avînd masă redusă, destinați unor scopuri speciale, cum ar fi de exemplu navigația cosmică, imprimă un nou impuls cercetărilor și dezvoltării pilelor de combustie.

Tehnologia pilelor de combustie a marcat un progres însemnat prin introducerea electrozilor poroși cu dublu schelet (*DSK*), realizați de J u s t i,

Winsel ş.a. pe suporturi de metale Raney şi a electrozilor difuzivi de cărbune, în ai căror pori se găseşte depus electrocatalizorul; apoi trebuie amintite introducerea membranelor schimbătoare de ioni în calitate de electrolit în pilele H_2-O_2 reci (v. mai sus) şi apariţia unor suporturi poroase de masă plastică, pe care se depun filme subţiri de metale, care joacă rolul dublu de colector de curent şi electrocatalizor.

5.4.2. CLASIFICARE. ELECTROLIŢII ŞI COMBUSTIBILII PILELOR DE COMBUSTIE

Pilele de combustie se clasifică în principal după două criterii; unul ia în considerare temperatura de funcţionare, iar celălalt electrolitul utilizat. Clasificarea se poate face ţinînd seama şi de natura combustibilului (lichid sau gazos) sau de faptul că alimentarea se face direct cu combustibilul sau cu produsul obţinut după o prealabilă reformare catalitică a acestuia (pile directe şi indirecte).

De cele mai multe ori şi, în special în cazul pilelor reci care funcţionează la temperaturi $< 100°C$, ca electrolit se utilizează o soluţie apoasă de acid mineral (H_2SO_4, H_3PO_4) cînd pilele se numesc acide. Dacă electrolitul este o soluţie apoasă de KOH pila este alcalină. Tot în domeniul temperaturilor joase pilele pot conţine în locul electrolitului lichid o membrană schimbătoare de ioni. Aceasta este un material solid de natură organică sau minerală, saturat cu apă şi constituit dintr-o reţea cristalină, în care există anumite centre de funcţii acide sau bazice capabile să se schimbe cu anumiţi ioni din soluţie. Conductibilitatea membranei saturate cu apă este asigurată de ionii H^+ şi OH^- extrem de mobili. Principalul avantaj al pilelor cu membrană schimbătoare de ioni constă în posibilitatea eliminării apei (produs de reacţie) prin exsudare, evitîndu-se inconvenientul diluării electrolitului de la pilele ce conţin soluţii apoase de acid sau hidroxid alcalin. Un dezavantaj esenţial al lor este constituit de marea rezistenţă electrică, responsabilă de pierderi însemnate prin aşa-numita polarizare (sau supratensiune) ohmică.

Sărurile topite sînt excelente conductoare ionice şi se utilizează ca electroliţi în pilele calde. Pentru motive de stabilitate în funcţionare, se preferă carbonaţii alcalini, cînd, de exemplu temperatura de lucru a pilei poate fi de 650 °C, depăşind cu puţin temperatura de topire a eutecticului ternar $Na_2CO_3 + K_2CO_3 + Li_2CO_3$.

Anumiţi oxizi refractari prezintă la temperaturi foarte ridicate, chiar în stare solidă, o conductibilitate ionică, O^{2-}, apreciabilă. Această proprietate este exploatată în pilele de combustie fierbinţi, care funcţionează la temperaturi ceva mai mari de 1 000 °C. Propietăţile acestor oxizi pot fi îmbunătăţite prin realizarea unor amestecuri adecvate şi a unor concentraţii de goluri sau vacanţe în ioni O^{2-} ($\square O^{2-}$) pentru a satisface cerinţei de minimă conductivitate cationică şi electronică; un exemplu poate constitui amestecul: $[ZrO_2]_{0,85}\ [CaO]_{0,15}\ [\square O^{2-}]_{0,15}$ în care concentraţia de goluri sau vacanţe în ioni oxigen este de 15%.

În general, electrolitul trebuie să posede o conductibilitate electronică neglijabilă şi să fie greu permeabil la difuzia directă a oxigenului şi combustibilului; dacă electrolitul este un conductor electronic, pila tinde să

se descarce prin propriul său electrolit, iar dacă difuzia rapidă a oxigenului și a combustibilului este posibilă, are loc oxidarea parțială, neelectrochimică a celui din urmă, însoțită de o scădere a randamentului de funcționare a pilei. Rareori se întîmplă ca oxigenul să difuzeze prin electrolit pentru a provoca neplăceri. Totuși, în cazul unor combustibili ca metanolul, hidrazina sau amoniacul, care se găsesc dizolvați în electrolit și sînt caracterizați prin viteze mari de difuzie în electrolit, se cer luate unele măsuri de precauție.

În majoritatea cazurilor oxidantul este oxigenul, pur sau diluat sub formă de aer; mai rar se folosesc oxidanți cum ar fi cloritul, clorul sau alte substanțe.

În privința combustibilului, posibilitatea de alegere este mult mai mare; în capul listei trebuie menționat hidrogenul, foarte studiat și reactiv. Neluînd în seamă pericolul inflamabilității, principalul dezavantaj al utilizării lui îl constituie dificultatea lichefierii, ceea ce pune probleme legate de volumul sistemului și care poate constitui un handicap serios uneori. În unele aplicații militare acest dezavantaj a fost rezolvat prin folosirea hidrurii de litiu, care degajă hidrogen sub acțiunea apei.

Oxidul de carbon și mai ales hidrocarburile sînt actualmente mult mai puțin reactive decît hidrogenul, dar se folosesc cu succes la alimentarea pilelor calde cu carbonați topiți; caracteristicile teoretice ale cîtorva reacții de combustie cu hidrocarburi, figurează în tabelul 5.5.

Tabelul 5.5

Entalpia liberă, entalpia, FEM și randamentul maxim al unor reacții electromotrice active din pile de combustie

Reacția	$\Delta G°$ (kcal)	$-\Delta H°$ (kcal)	E (V)	$r = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100(\%)$
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	56,69	68,32	1,229	83
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	195,50	212,80	1,060	92
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	503,90	530,61	1,093	95
$C_{10}H_{22} + 15\ 1/2O_2 \rightarrow 10CO_2 + 11H_2O$	1574,42	1632,33	1,102	97
$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	168,95	182,61	1,222	93
$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	61,45	67,63	1,333	91
$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	144	144,8	1,570	99

Metanolul este unul din rarii combustibili ce se pot compara, sub raportul curentului debitat, cu hidrogenul. Oxidarea lui se poate efectua atît în electrolit alcalin cît și acid, deși în cazul dintîi există inconvenientul degradării în urma absorbției CO_2 rezultat din reacția de oxidare și conținut în atmosferă. În figura 5.13 reactivitatea hidrogenului este comparată cu aceea a metanolului, amoniacului și hidrazinei, substanțe ce completează lista combustibililor mai frecvent studiați. Pe diagrama i-ε s-a trasat și curba de polarizare la reducerea oxigenului, iar prin săgeți s-au localizat potențialele normale standard de oxidare, calculate din date termodinamice. La compararea reactivității electrochimice trebuie luate în considerare pozițiile curbelor de polarizare experimentale în raport cu potențialele calculate. Se observă că deși potențialul normal al metanolului este mai

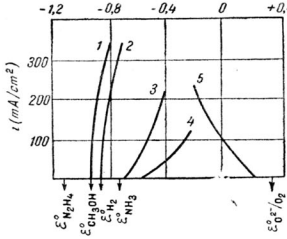


Fig. 5.13 Curbele de polarizare la oxidarea H_2, N_2H_4, NH_3, CH_3OH şi la reducerea oxigenului în mediu alcalin.
1: N_2H_4 2M/Ni; *2*: H_2/C+Pt; *3*: CH_3OH 1M/C+Pt; *4*: NH_3 aq. sat/Pt; *5*: aer/C.

negativ decît potenţialul normal al hidrogenului, densităţile de curent nu devin importante la primul decît la potenţiale net superioare (mai pozitive) celor teoretice, tocmai din cauza reactivităţii electrochimice mai reduse decît a hidrogenului (fig. 5.13). Din acest motiv randamentul de oxidare al metanolului este de două ori mai mic decît al hidrogenului. Comparat cu avantajul utilizării unui combustibil lichid, inconvenientul ar fi minim dacă pila cu metanol ar fi mai uşor de realizat decît cea cu hidrogen. În realitate, electrozii de hidrogen sînt mai greu realizabili decît cei de metanol, dar construirea pilei alimentate cu metanol pune o serie de probleme destul de delicate.

În sfîrşit, trebuie menţionată şi glucoza, a cărei prezenţă în sînge permite alimentarea unor biopile de combustie implantabile în corpul uman, cu scopul de-a alimenta stimulatoarele cardiace folosite de bolnavii de inimă.

Tabelul 5.5 conţine unele date termodinamice, *FEM* şi randamentele reversibile maxime, r, ale conversiei electrochimice de energie pentru cîteva reacţii de pile de combustie

5.4.3. ROLUL ELECTROZILOR POROŞI

Folosirea electrozilor poroşi în sistemele de conversie electrochimică a energiei este justificată prin proprietatea acestora de a oferi o suprafaţă de reacţie mult mărită pe unitate de volum. Aceasta este echivalentă şi cu o densitate de curent aparentă mărită.

În cazul reactanţilor gazoşi, aşa cum se întîmplă cu unele pile de combustie, electrodul poros numit şi electrod difuziv de gaz, este necesar şi pentru crearea unei separări stabile între gaz şi electrolit. Spre deosebire de acesta, în pilele galvanice în care atît reactanţii cît şi produşii de reacţie sînt solizi (de exemplu bateriile de buzunar) sau în pilele de combustie alimentate cu combustibil dizolvat în electrolit (pile directe cu metanol, amoniac sau hidrazină), electrodul, lucios sau poros, este complet imers în lichid. Cele două tipuri de electrozi sînt ilustrate în figura 5.14. Partea expusă către gaz a electrozilor difuzivi conţine pori mai mari, pe cînd porii dinspre electrolit sînt mai fini, pentru a facilita menţinerea echilibrului trifazic electrod-electrolit-gaz. Avantajul unui gradient al porilor în echilibrul trifazic este uşor de arătat cu ajutorul relaţiei ce leagă raza r_1 a porilor

fini și raza r_2, a porilor mari de presiunea diferențială, Δp, de-a curmezișul electrodului.

$$\Delta p = 2\sigma\cos\theta\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right), \qquad (5.11)$$

unde σ este tensiunea interfacială, iar θ unghiul de racord. La echilibru, presiunea diferențială este egalată de presiunea capilară. Din ecuația (5.11) rezultă că presiunea diferențială variază invers proporțional cu raza porilor; cu cît diametrul porilor este mai mic, cu atît Δp suportat este mai mare, ceea ce este echivalent cu presiunea de alimentare a gazului și densitatea de curent debitată mai mari. Gradientul de porozitate pe direcția normală a electrodului se poate obține prin presarea de pulberi avînd granulații diferite pe cele două fețe ale rețelei suport (fig. 5.14, *a*); în aceste condiții limita fazei gazoase poate fi menținută la locul de întîlnire a celor două porozități diferite. Pe baza acestor fapte a reușit Bacon să construiască în 1954 pila de combustie H_2-O_2, de mare presiune; structurile poroase, realizate prin presarea de pulbere de nichel de granulații diferite, aveau diametrele porilor fini de 2—5 μ și ale porilor mari de 20—30 μ.

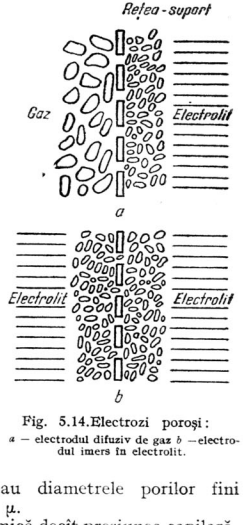


Fig. 5.14. Electrozi poroși:
a — electrodul difuziv de gaz *b* — electrodul imers în electrolit.

Trebuie să se menționeze că dacă Δp este mai mică decît presiunea capilară, electrolitul poate „îneca" porii electrodului, iar dacă Δp depășește presiunea capilară, se creează condiții pentru barbotarea gazului în electrolit. Prin urmare, condiția unei funcționări normale a electrodului se poate exprima prin inegalitatea:

$$\frac{2\sigma\cos\theta}{r_2} < p_g - p_e < \frac{2\sigma\cos\theta}{r_1}, \qquad (5.12)$$

unde p_g și p_e reprezintă presiunile gazului dinspre partea de unde se alimentează și respectiv dinspre partea electrolitului, iar r_1 și r_2 razele capilarelor fine și respectiv mari.

Referitor la separarea fazelor lichid-gaz, lucrurile nu trebuie înțelese simplist; dincolo de limita de separare a celor două structuri, înspre faza gazoasă, lichidul pătrunde sub formă de peliculă continuă foarte fină, avînd grosimea de ordinul 1 μ, de-a lungul pereților porilor mari. Tocmai în aceste zone au loc mai multe reacții și este transportată cea mai mare parte a curentului.

Dar gradientul de porozitate nu este singurul parametru capabil să determine menținerea cu succes a echilibrului trifazic din interiorul structurii poroase a electrodului. După cum se vede din ecuația (5.11), un tratament hidrofobizant al electrodului, de exemplu prin aplicarea unui strat subțire de teflon, menit să mărească σ și θ pentru o valoare determinată a razei porilor, acționează tot în sensul măririi presiunii diferențiale.

Electrozii total imerși sînt mai simpli din punct de vedere mecanic. La aceștia, condiția ideală constă în completa pătrundere a electrolitului

în porozitatea electrodului; este de dorit un mare procent de porozitate volumică, iar porii se preferă cît mai liberi de tensiuni și tortuozități. Dimensiunile particulelor trebuie în așa fel alese încît să se obțină un bun contact atît între ele cît și cu rețeaua suport, facilitînd conductibilitatea electronică în toată masa electrodului.

Electrodul ideal imers nu trebuie să aibă pori complet închiși pentru circulația electrolitului spre și dinspre faza lui de volum, deoarece reacția de electrod, se desfășoară aproape exclusiv în pori, suprafața exterioară a electrodului fiind relativ mică în comparație cu cea internă, obținută prin însumarea porilor tuturor pereților capilari.

Viteza de reacție din porii electrodului, în orice punct, este dependentă de potențialul la interfață, densitatea de curent ce se scurge prin interfața electrod/electrolit, de concentrațiile speciilor reactante ce ajung în pori și, în largă măsură, de natura electrocatalizorului depus pe electrod. Aceste condiții locale sînt guvernate la rîndul lor, de transferul de masă al speciilor reactante și de transportul curentului spre un anumit punct și de la acest punct al interfeței spre altul. De aceea, pentru a completa caracterizarea electrodului poros este necesară cunoașterea distribuției reacției de electrod în masa electrodului.

În încheiere trebuie menționat că tendința generală în ultimii ani a fost pentru reducerea grosimii electrozilor poroși la numai cîteva zecimi de mm, indiferent că este vorba de electrozi fabricați prin presarea unor pulberi metalice, cărbune activat și catalizor sau prin amestecarea și presarea unor compuși organici avînd rol de liant cu mase catalitice de mare activitate, pentru a obține electrozi flexibili. Cercetările întreprinse asupra efectelor electrocatalitice în ultimul deceniu au permis reducerea substanțială a consumului specific de catalizator scump (platină, metale platinice sau aliaje ale acestora) la numai cîteva mg/cm², precum și introducerea unor noi catalizori, din a căror compoziție s-a eliminat parțial sau chiar total componentul platinic (Electrocataliza : noțiune introdusă în 1936 de K o b o z e v și M o n b l a n o v a, pentru a defini cataliza eterogenă prezentă la reacțiile de transfer de sarcină de la interfața electrod/electrolit).

5.5 CONCLUZII. RELAȚIA DINTRE CONVERSIA ELECTROCHIMICĂ A ENERGIEI ȘI CONVERSIA NUCLEAR ELECTRICĂ

Una din tendințele certe de dezvoltare a activității de conversie a energiei o constituie utilizarea din ce în ce mai largă a energiei nucleare ca sursă de energie primară și transformarea ei în centrale nuclear-electrice în energie electrică. Se pune întrebarea dacă această activitate practică umană va afecta sau nu conversia electrochimică de energie? Întrebarea are mai multe aspecte a căror menționare va contribui la relevarea atît a laturii competitive cît și a celei de cooperare dintre cele două genuri de conversie de energie.

Fără îndoială, sursele de putere nucleare sau centralele nuclear-electrice (*CNE*) vor concura instalațiile mari, potențiale, de conversie electrochimică de energie, cum ar fi centralele de pile de combustie. Consumarea uraniului în *CNE* sau combustia electrochimică a gazelor naturale în pile de combustie constituie o chestiune ce depinde de profitul și resursele economiei locale într-o țară dată. Aproape jumătate din costul energiei electrice ne-

cesare în scopuri productive sau menajere îl reprezintă transportul ei prin conductori. S-au făcut calcule și s-a ajuns la concluzia că revine mai ieftină pomparea gazelor prin conducte decît transportul curentului electric prin conductori electrici, ceea ce a născut ideea distribuirii hidrogenului obținut prin radioliza apei spre punctele unde este nevoie de energie electrică și conversia lui în electricitate fie prin combustie electrochimică în pile de combustie, fie prin combustie termică în termocentrale; avem de-a face cu o filieră unde cele două tipuri de conversii sînt cooperante. Conversia în energie electrică a energiei chimice înmagazinate în gazele naturale și cărbuni trebuie considerată într-o lumină diferită de consumarea în același scop a rezervelor de petrol, deoarece acesta din urmă este mai folositor ca materie primă în industria petrochimică (prepararea de diverși compuși chimici folositori, ba chiar alimente).

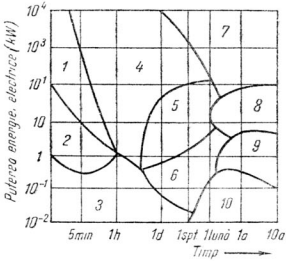


Fig. 5.15. Zonele de aplicabilitate ale diverselor convertizoare de energie, în funcție de timp și putere furnizată: *1* — turbine cu alimentare chimică; *2* — turbine chimice + baterii; *3* — baterii; *4* — mașini criogene H_2-O_2; *5* — mașini criogene + pile de combustie; *6* — pile de combustie; *7* — sisteme nucleare dinamice (centrale, nucleare electrice-*CNE*); *8* — *CNE* + Pile solare; *9* — colectoare de energie solară; *10* — pile fotovoltaice și radioizotopi.

În privința aplicațiilor celorlalte convertizoare electrochimice nu se întrevede competiția cu generatoarele de putere bazate pe energia nucleară decît în cazul unor stații mobile folosite în special la tracțiunea unor nave marine mari. Dacă necesarul de putere nu depășește 100 kW, conversia electrochimică poate fi însă concurată de alte filiere, a căror rentabilitate este puternic influențată de durata (fig. 5.15) și de energia maximă ce se poate livra pentru masa minimă.

Se știe că energia nucleară se transformă în *CNE* în energie electrică prin intermediul energiei termice; energia termică a fisiunii servește la încălzirea fluidului motor, care acționează asupra unor pistoane sau asupra paletelor unei turbine, energia mecanică astfel obținută transmițîndu-se unor motoare electrice.

În principiu, energia primară nucleară poate fi convertită în energie electrică, cu ajutorul convertizoarelor electrochimice, fără pierderi Carnot, deci cu randamente superioare, bucurîndu-se de toate avantajele unor condiții de temperatură relativ coborîtă și evitîndu-se dificultățile întîmpinate în reactorii nucleari de temperatură înaltă. Metoda ar permite utilizarea energiei nucleare pentru descompunerea unor substanțe cum ar fi de exemplu apa și recombinarea produșilor de descompunere (aici H_2 și O_2) în reactori electrochimici de tipul pilelor de combustie și ar constitui un sistem de pilă de combustie regenerată cu ajutorul energiei nucleare. Dacă toată energia radioactivă emisă de nucleele care se dezintegrează ar fi utilizată în producerea de specii radiolizate stabile, randamentul filierei ar fi limitat numai de randamentul pilei de combustie, care se poate cifra la $\sim 75\%$, aproape dublul celor mai bune randamente din *CNE* mari și mult mai mare decît dublul randamentelor din reactorii nucleari mici.

Dar, deși particulele rezultate din dezintegrarea nucleară disociază un număr mare de molecule prin trecerea lor într-un mediu oarecare (de exemplu

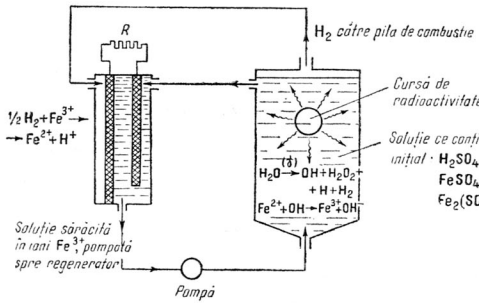


Fig. 5.16. Schema unei pile de combustie cu regenerare radiolitică.

o soluție ce conține anumite specii chimice) multe din fragmentele de disociere se recombină între ele, reducînd simțitor randamentul radiolizei; din acest motiv, randamentul global nu ar depăși 10%. Filiera este încă în faza de dezvoltare inițială și una din variantele ei este schițată în figura 5.16.

Un ultim aspect, vrednic de menționat este legat de poluarea atmosferei prin combustia electrochimică a unor combustibili fosili. Este adevărat că produsul de oxidare completă al acestora este CO_2, dar cantitatea răspîndită în atmosferă nu ajunge decît la 1/3 sau cel mult 1/2 din cantitatea diseminată în urma arderii combustibililor în motoarele cu ardere internă și în termocentrale pentru a genera aceeași energie. Nu trebuie neglijat nici faptul important că prin combustie electrochimică nu se obțin produși de combustie incompletă. Calculele arată că bioxidul de carbon răspîndit în atmosferă prin combustia electrochimică nu modifică semnificativ situația încă vreo 30—100 ani. Între timp, proporția ce revine energiei electrice de origine nucleară va crește simțitor, iar prețul electricității se va micșora, probabil și în urma introducerii fuziunii controlate. Abundența energiei electrice va facilita pătrunderea ei și în domeniile unde astăzi se folosesc încă generatoare termice de energie; transportul va deveni în întregime electrificat, din motive economice. La toate acestea va contribui în largă măsură conversia electrochimică de energie, care va asigura și posibilitatea stocării electricității din ce în ce mai puțin în sisteme clasice — convenționale, și din ce în ce mai des în acumulatoare noi, cum sînt pilele Ag-Zn, de combustie sau cele cu solvenți organici, caracterizate prin performanțe și parametri superiori.

5.6 PILE CU MEMBRANE SEMIPERMEABILE. BIOCURENȚI

Dacă două soluții avînd concentrații diferite sînt separate cu o membrană semipermeabilă, de-a curmezișul membranei apare o cădere de potențial. Să considerăm o membrană permeabilă numai pentru anionii Cl^-.

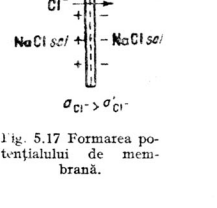


Fig. 5.17 Formarea potențialului de membrană.

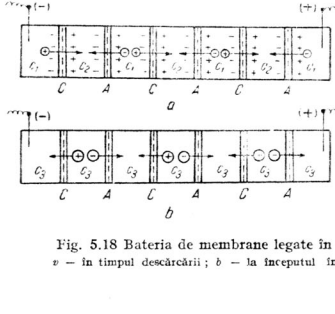


Fig. 5.18 Bateria de membrane legate în serie: *a* — în timpul descărcării; *b* — la începutul încărcării.

Diferența de potențial care ia naștere numită potențial de membrană ε_{mb} se poate calcula cu relația lui Nernst:

$$\varepsilon_{mb} = 0{,}059 \lg a \frac{a_{Cl^-}}{a'_{Cl^-}}, \tag{5.13}$$

unde a_{Cl^-} și a'_{Cl^-} sînt activitățile ionilor Cl^- din cele două soluții. Fața membranei aflată în contact cu soluția mai diluată se va încărca negativ (fig.5.17). O însumare în serie a potențialelor de membrană se realizează prin alternarea unor membrane schimbătoare de cationi și anioni (Maneckе, 1952). Prin descărcare, concentrațiile soluțiilor se egalează: dimpotrivă, prin încărcare, concentrațiile se diferențiază din nou (fig. 5.18).

Densitățile de putere și de curent ale unor asemenea baterii de membrane se situează mult sub valorile obținute cu acumulatoarele convenționale.

Funcționarea pilelor cu membrane schimbătoare de ioni permite explicarea producerii biocurenților în organismele animalelor. Potențialul de membrană este observabil și la membranele care delimitează celulele animale și care constituie o interfață lichid-gel sau lichid-lichid. Ele au grosimi cuprinse între 5 și 10 nm și sînt alcătuite din lipide și proteine superior organizate. În celule și în mediul ambiant (interstițial) se găsesc soluții apoase de electroliți, avînd rezistivități de ordinul a 20—200 Ω/cm. Rezistivitățile membranelor se cifrează la $10^7 - 10^{10}$ Ω/cm și sînt comparabile cu rezistivitățile semiconductorilor.

Lichidul celular și cel interstițial au compoziții chimice diferite. Astfel la celulele nervoase, ionii Na^+ și Cl^- reprezintă > 90% din speciile ionice din afara celulei și mai puțin de 10% în interiorul celulei, ionii K^+ și unele specii ionice negative organice sînt preponderente. Acestea din urmă sînt prea voluminoase pentru a putea traversa membrana celulară, care este permeabilă numai pentru Na^+, K^+ și Cl^-. Măsurătorile experimentale arată că în interiorul celulelor în repaos concentrația ionilor K^+ este de 30 de ori mai mare ca în exterior, unde în schimb concentrația ionilor Na^+ este de 10 ori mai mare decît în interiorul celulei.

Din cauza diferențelor de mobilitate a speciilor ionice la traversarea membranei celulare, ionii K^+ și Cl^- pot pătrunde mai ușor în celulă decît ionii Na^+ și toți ionii anorganici sînt mai mobili în comparație cu ionii

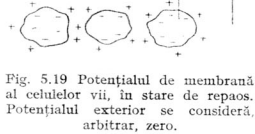


Fig. 5.19 Potențialul de membrană al celulelor vii, în stare de repaos. Potențialul exterior se consideră, arbitrar, zero.

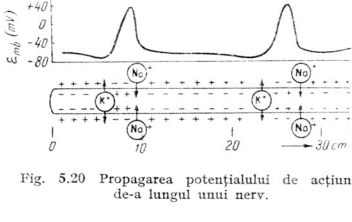


Fig. 5.20 Propagarea potențialului de acțiune de-a lungul unui nerv.

organici, mult mai mari. Acestor diferențe de mobilități sau permeabilități li se datorează curenții de difuzie diferiți, a căror rezultantă constituie curentul de membrană, asociat cu o diferență de potențial de membrană care la membranele celulelor normale este cuprins între 30 și 100 mV, valoarea particulară depinzînd de tipul celulei: + 90 mV pentru mușchi, 70 mV la celule nervoase, — 40 mV la celulele hepatice etc. Tot din același motiv fața exterioară a celulei în stare normală de repaos, este încărcată pozitiv (fig. 5.19).

În stare de repaos membrana celulară este permeabilă selectiv pentru ionii K+, dar în stare excitată, în urma unui mecanism încă neelucidat, ea își modifică selectivitatea, devenind permeabilă pentru ionii Na+, care pătrund în celulă. Această scurgere de ioni Na+ însoțită de modificarea potențialului de membrană la circa + 40 mV se numește impuls nervos sau potențial de acțiune (fig. 5.20). Teoretic, aplicînd formula lui Nernst, potențialul ar trebui să se stabilească la + 50 mV, la 25°C, dar din cauza selectivității deficitare, el se fixează la + 40 mV. La fel se poate calcula și potențialul de membrană al celulei nervoase în stare de repaos, cînd se obține — 87 mV; în realitate, din aceleași motive, și aici se măsoară o valoare mai mică (cca —70 mV).

După variația bruscă de potențial declanșată de impulsul nervos, în sistem ia naștere un proces care determină ionii de Na+ și K+ să traverseze membrana în sens opus gradientului de concentrație (transport activ) pînă cînd concentrațiile relative de cele două părți ale membranei se restabilesc la valorile avute înainte de aplicarea excitantului extern.

Potențialul de acțiune apărut într-un anumit punct al nervului, schimbă caracteristicile membranei celulare într-un punct învecinat, determinînd fluxurile de ioni Na+ menționate; pe această cale se transmite fluxul nervos în nerv (fig. 5.20), baza comunicării dintre diversele părți ale corpului și creier.

S-a găsit că între densitatea de curent i_{ion} asociată cu traversarea membranei celulare de către ionii Na+ și potențialul de membrană există o relație exponențială:

$$i_{ion} = A \, exp \, (B\varepsilon_{mb}). \tag{5.14}$$

Într-o serie de experiențe s-a găsit că $B = 1/2 \, \mathcal{F}/RT$ așa cum ar rezulta dintr-o relație de tip Butler-Volmer, ceea ce este de mare importanță pentru cercetările interfețelor membrană/lichid, care intervin în toate sistemele biologice. Mecanismul funcționării acestora constituie unul din

cele mai importante fapte ale biologiei moleculare şi constituie baza neurofiziologiei.

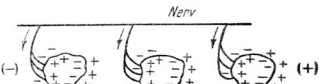


Fig. 5.21 Însumarea potenţialelor prin excitare sincronă într-un pachet de celule.

Biocurenţii ating puteri impresionate în organele electrice ale unor peşti; anghila de apă dulce este capabilă să genereze un curent de 1 A sub o diferenţă de potenţial ce atinge 700 V, pe cînd torpila electrică, trăind în mări şi oceane avînd apa mai bună conductoare, se caracterizează prin curenţi de intensitate mai mare (50 A) şi diferenţe de potenţial mai mici. Curentul este generat în salve de sute sau mii de impulsuri avînd frecvenţa de 200 Hz. Şocurile electrice astfel produse constituie armă de atac şi de apărare a peştelui sau mijloc de orientare.

Fiecare celulă a organului generator de electricitate este conectată unilateral la un nerv, care este responsabil atît pentru excitarea sincronă a celulelor cît şi pentru preluarea şi însumarea potenţialelor de membrană ce iau naştere în ele (fig. 5.21). Deoarece contribuţia fiecărei celule este de 10—20 mA şi circa 100 mV, valorile considerabile ale intensităţii şi potenţialului corespunzătoare curenţilor generaţi de peşti provin de pe urma conexiunii în serie şi paralel a sute şi mii de asemenea celule.

Ca şi în bateriile cu membrane schimbătoare de ioni în timpul generării de energie electrică concentraţiile ionice extra- şi intracelulare se egalează; în ceea ce priveşte procesul de încărcare, aşa-numitul transport activ de ioni, nu se cunoaşte pentru moment decît ipoteze; ionii K^+ şi Na^+ sînt transportaţi şi schimbaţi simultan în sens contrar de către un purtător de ioni din membrana celulară. Se pare că energia necesară pentru acest proces este furnizată de hidroliza enzimatică paralelă a unui compus organofosforic, bogat în energie, cum ar fi acidul adenozintrifosforic (ATP). S-a constatat că otrăvuri ale enzimelor, cum sînt azidele, cianurile şi dinitrofenolul pot bloca şi transportul activ.

Bibliografie

1. C. Chakkaravarthy, A. K. Abdul Waheed şi H. V. K. Udupa, *Zinc-air Bateries*, J. Power Sources, **6**, 203, 1981.
2. A. N. Dey, Primary Li/$SOCl_2$ Cells, X, *Optimization of D Cells with respect to Energy Density, Storability and Safety*, J. Power Sources, **5**, 57, 1980.
3. D. Linden B. McDonald, *The* Li—SO_2 *Primary Battery. Its Characteristics, Performances and Applications*, J. Power Sources, **5**, 35, 1980.
4. N. Marincic şi F. Göbel, *Abusive Testing of Large* Li/$SOCl_2$ *cells*, J. Power Sources, **5**, 73, 1980.
5. L. R. McCoy, *Advanced Electrochemical Energy Systems*, in Special Topics in Electrochemistry, edited by P. A. Rock, Elsevier, Amsterdam—Oxford—New York, 1977.
6. L. Oniciu, *Fuel Cells*, Abacus Press, Tunbridge, 1976.
7. L. Oniciu, *Chimie Fizică, Electrochimie*, EDP, Bucureşti, 1977, ad. a 2-a, secţ. 9.
8. L. Oniciu, coordonator, *Conversia electrochimică a energiei*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.
9. E. Yeager şi A. J. Salkind, eds., *Techniques of Electrochemistry*, Wiley-Interscience, vol. 3, 1978 cap. 4 şi 5.

6.

COROZIUNE ȘI PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ

6.1. COROZIUNEA METALELOR

6.1.1. INTRODUCERE

Pentru majoritatea metalelor aflate în condiții atmosferice, starea elementară este termodinamic nestabilă. Tendința metalelor de a trece în stare ionică (coroziune) diferă mult de la un metal la altul și se poate caracteriza energetic prin variația de entalpie liberă, ΔG, ce însoțește procesul.

În condiții atmosferice, deci în prezența simultană a oxigenului și a umidității, la $p\mathrm{H} = 7$, numai Au, Pt, Ir și Pb sînt termodinamice stabile ; de aceea ele se pot găsi și în stare nativă în scoarța terestră. Ele se numesc metale nobile și pentru procesul de ionizare sau de dizolvare au $\Delta G > 0$. Există metale care au entalpia liberă a reacției de ionizare pozitivă, $\Delta G > 0$, numai în absența oxigenului și în condițiile de descărcare a ionilor H^+. Acestea sînt metale seminobile (Cu, Hg, Ag) și se găsesc în natură atît nativ cît și combinate. În sfîrșit, majoritatea metalelor se caracterizează prin valori negative ale entalpiei libere de oxidare ; acestea sînt metalele bazice, care în natură se găsesc numai în stare combinată (tab. 6.1).

Dar stabilitatea termodinamică sau locul elementului metalic în seria tensiunilor, care derivă tot din date termodinamice, constituie criterii destul de aproximative pentru caracterizarea rezistenței la coroziune, deoarece viteza reală a coroziunii nu este univoc determinată de variația de entalpie liberă ce o însoțește. Astfel, conducîndu-ne după valoarea potențialelor normale standard $\varepsilon^{\circ}_{M^{z+}/M}$, Al ar trebui să fie mai reactiv decît Zn, iar Cr mai reactiv decît Fe. Practic, în condiții atmosferice, se constată contrariul : Al și Cr sînt mai stabile decît Zn și respectiv Fe. De asemenea, Mg e mai stabil în baze decît Al sau Zn deși e mai reactiv decît ultimele două ; Al și Cr manifestă o stabilitate mai mare în HNO_3 decît Cu, metal seminobil. Prin urmare, așa cum știm, termodinamica furnizează doar date despre posibilitatea de desfășurare a procesului de coroziune, ΔG reprezentînd variația unei funcții de stare (G), nu și despre obstacolele întîlnite în drumul reacției și implicit viteza reacției. Coroziunea metalelor se definește prin distrugerea spontană a metalelor în cursul interacțiunii lor cu mediul ambiant.

Entalpia liberă standard $\Delta G°$, a reacției de coroziune pentru cîteva metale

Metalul	Produsul de coroziune	$\Delta G°$ (kcal/mol) depolarizare catodică prin	
		$H_2(p_{H_2} = 1$ atm)	$O_2(p_{O_2} = 0{,}21$ atm)
Pt, Pd, Au	M_xO_y	> 0	>0
Ag	Ag_2O	+ 27	−1,08
Cu	CuO	+ 24,8	− 37,45
	$Cu(OH)_2$	+ 27,8	− 28,3
	Cu_2O	+ 9,5	− 18,6
Pb	PbO (roșu)	+ 11,5	− 44,6
Ni	$Ni(OH)_2$	+ 7,8	− 48,5
Cd	$Cd(OH)_2$	+ 0,6	− 55,6
Fe	$Fe(OH)_3$	+ 4,7	− 80
	$Fe(OH)_2$	− 2,26	− 58,5
	Fe_3O_4	− 5,02	− 80
Zn	$Zn(OH)_2$	− 19,24	− 75,2
Cr	$Cr(OH)_3$	− 32,5	−117,0
Al	$Al_2O_3xH_2O$	−102,57	−180,7
Mg	$Mg(OH)_2$	− 84,0	−140,0

După mecanismul de desfășurare se pot distinge trei tipuri de coroziuni: chimică, electrochimică și biochimică. Cea dintîi ascultă de legile cineticii chimice, care guvernează reacțiile chimice eterogene și nu este asociată cu generare de curent electric. Coroziunea electrochimică ascultă de legi ale cineticii electrochimice și are loc cu paralelă generare de curent electric. Coroziunea biochimică este cauzată de activitatea vitală a unor microorganisme, care folosesc metalul ca mediu de cultură sau elimină produși ce atacă metalul și se observă în sol, ape care stagnează etc.

După mediu, coroziunea poate avea loc în gaze, în neelectroliți, în electroliți, în sol etc. sau, considerînd întinderea distrugerii, coroziunea poate fi generală, pe suprafață sau locală. În cele ce urmează ne vom referi numai la coroziunea electrochimică.

În coroziunea electrochimică, metalul reacționează cu electrolitul cu care se găsește în contact, formînd ioni solvatați sau complecși. Acești produși de reacție pot fi ușor sau greu solubili; în acest din urmă caz ei precipită sub formă de corp de fund sau se depun pe suprafața metalului.

Un caz particular al coroziunii electrochimice îl constituie electrocoroziunea, determinată de o sursă externă de curent; ea distruge, grație unor curenți vagabonzi, anozi altfel insolubili, conducte ce transportă lichide electric conductoare, pereții unor băi electrolitice și structuri metalice subterane.

Viteza de coroziune se poate exprima fie prin raportarea pierderii de masă la unitatea de suprafață și timp (g/cm²s, mg/dm²min, g/m²h), fie prin densitatea curentului de coroziune; (A/cm²); această din urmă unitate se întîlnește numai în cazul coroziunii electrochimice. Dacă se consideră corodarea după direcția perpendiculară pe suprafață, ca unitate se folosește lungimea/timp (mm/h sau mm/an ...); astfel se exprimă viteza de uzură.

Viteza de coroziune variază între limite foarte largi: de exemplu viteza de dizolvare a unui metal nenobil, activ, într-un acid tare, este caracterizată prin densități de curent de ordinul 1 A/cm², ceea ce este apreciabil,

Viteza de coroziune a unei mase echivalente mijlocii de 40 g, exprimată în diverse unități

i_{cor}	lung/timp (viteza de uzură)	masă/suprafață × timp
1 A/cm²	1,8 mm/h ; 15,7 m/an	24 g/dm² min ; 14,4 kg/m²h
1 mA/cm²	1,8 μ/h ; 15,7 mm/an	24 mg/dm² min ; 14,4 g/m² · h
1 μA/cm²	18 mμ/h ; 15,7 μ/an	2,4 γ/dm² min ; 14,4 mg/m² · h
0,01 μA/cm²	0,18 mμ/h ; 0,16 μ/an	0,024 γ/dm²min ; 0,14 mg/m² · h

pe cînd la atacul unui metal nobil viteza de coroziune este de ordinul μA/cm² sau chiar al mμA/cm². Uneori produsul de reacție în procesul de coroziune este un oxid compact, lipsit de porozitate și aderent, care acoperă și izolează metalul de mediul coroziv ; are loc pasivatea metalului și coroziunea continuă cu o viteză disparentă (coroziune în stare pasivă).

În tabelul 6.2 figurează vitezele de coroziune pentru valoarea mijlocie a mesei echivalente $\left(=\frac{M}{z}\right)$ de 40 grame și un volum echivalent $\left(=\frac{M}{zd}\right)$ de 5 cm³, unde M este masa atomică a metalului, z valența lui, iar d densitatea. Trebuie să se menționeze că o coroziune caracterizată prin densitate de curent $i_{cor} < 1$ μA/cm² este practic lipsită de importanță și foarte greu sesizabilă.

6.1.2. FENOMENOLOGIA

Deși cunoscut de multă vreme din practică, fenomenul de coroziune nu a primit o explicație cinetică decît tirziu, deoarece bazele teoretice ale mecanismului s-au dezvoltat lent. Aceasta din cauză că într-o măsură mare procesul este specific metalului considerat și, pentru un metal dat, el depinde de pH, compoziția soluției, disponibilitatea sau accesul oxigenului etc., factori care determină și natura produșilor de coroziune (oxid, hidroxid sau o sare a metalului). Recunoașterea faptului că distrugerea metalelor prin coroziune de către faza lichidă este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, este esențială pentru înțelegerea problemei și a fost tratată astfel, pentru prima dată cantitativ, de către Wagner și Traud.

Întrucît transferul de sarcină global dinspre metal sau către metal este exclus, procesul faradaic anodic, asociat oxidării metalului, trebuie compensat de un proces catodic, de depolarizare, în care se consumă electronii generați în procesul anodic. De aceea, procesele anodic și catodic sînt cuplate și se vor desfășura cu aceeași viteză netă și la un potențial comun, numit potențial mixt. Mulți ani a persistat ideea falsă că suprafața metalului care se corodează este alcătuită din diverse regiuni sau zone cu potențiale relative pozitive și negative, unde au loc procesele anodice și catodice. De fapt acest lucru nu se poate întîmpla, deoarece metalul este o suprafață echipotențială ; pot exista zone locale care constituie sedii ale proceselor anodice și catodice dar ele se desfășoară la același potențial. Reacția anodică se poate scrie :

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (6.\ I)$$

sau

$$M + zH_2O \rightarrow M(OH)_z + zH^+ + ze^- \qquad (6.\ II)$$

sau formarea unui oxid corespunzător, a cărui formulă depinde de metal și pH.

Reacția catodică constă în degajarea de H_2:

$$zH^+ + ze^- \rightarrow \frac{z}{2} H_2, \qquad (6.\ III)$$

reducerea oxigenului

$$\frac{z}{4} O_2 + zH^+ + ze^- \rightarrow \frac{z}{2} H_2O \qquad (6.\ IV)$$

sau reducerea unei alte substanțe depolarizante disponibile.

Reacția (6.I) corespunde dizolvării multor metale bazice în acizi, unde (6. III) este procesul catodic în absența unei cantități suficiente de aer pentru depolarizarea prin reacția (6. IV). Aceasta din urmă constituie procesul catodic predominant în prezența umidității și a aerului.

Proprietățile și comportarea produsului de oxidare al metalului sînt de importanță esențială în ceea ce privește natura și cinetica reacției de coroziune. Pentru reacții de tipul (6. I), produsul de oxidare este ionul solubil M^{z+}, care odată format, nu prezintă de obicei acțiune protectoare; el rămîne în soluție. În unele condiții practice de coroziune, pH-ul nefiind mic, prin consumarea ionilor H^+ în reacțiile (6.III) sau (6.IV) se înregistrează o creștere de pH, soldată cu precipitarea unei sări greu solubile, oxid sau hidroxid al metalului. Adeseori sarea, oxidul sau hidroxidul sînt substanțe gelatinoase permeabile, care de asemenea nu oferă acțiune protectoare pentru metal. Uneori coroziunea este destul de lentă, grație unui proces de depolarizare catodică, inițial rapid; produsul de oxidare al metalului pasivează metalul față de un atac anodic ulterior. Așa se întîmplă cu Fe, Al, Co, Ni ș.a. metale, introduse în HNO_3 conc; de asemenea, oțelurile inox au întotdeauna un strat de oxid pasiv pe suprafața lor. Viteza de dizolvare și pasivarea depind în mare măsură de proprietățile electronice ale metalului (de exemplu caracterul „d") și de susceptibilitatea paramagnetică, care pot fi modificate după voie, prin crearea de aliaje cu elemente potrivite. În cazul fierului purificat prin topirea zonală, conținînd impurități aliate (de exemplu C sau H_2) cinetica etapei (6.I) în raport cu i_0 rămîne neschimbată, dar viteza de degajare a H_2 (etapa 6.III) este mărită cu un ordin de mărime.

Natura filmului pasiv a preocupat pe cercetători și a constituit obiect de discuție mulți ani. Se pare că în cazul Fe el este constituit dintr-un oxid mixt de γFe_2O_3 și magnetită Fe_3O_4, iar grosimea lui inițială de 1—10 nm.

Pasivarea fierului se soldează cu pozitivarea potențialului de la interfața metal-electrolit, cu vreo 0,6 V. Aceeași deplasare de potențial se constată și la oțelul inox (aliaj Fe-Cr-Ni), dar la aluminiu, deplasarea nu e decît de vreo 0,3 V; ca și aluminiul, cromul se pasivează în prezența oxigenului. Produsul de coroziune al oțelului inox corespunde stării de oxidare Fe(III), spre deosebire de fierul nealiat, din cauza transferului unuia din electronii $3d$ ai fierului, la crom.

Conform unei teorii mai vechi a lui de la R i v e, coroziunea s-ar datora formării şi funcţionării unui număr mare de microelemente (micropile) pe suprafaţa metalului sau a aliajului, atunci cînd acestea iau contact cu un electrolit. Teoria este în măsură să explice coroziunea pe suprafeţe neomogene, dar este necorespunzătoare în cazul suprafeţelor electrochimic omogene, cînd formarea microelementelor nu se poate concepe. Apariţia pilelor locale se explică prin prezenţa impurităţilor de metale mai nobile pe care le conţine metalul considerat; de aceea coroziunea prin pilele locale constituie doar una din căile posibile ale fenomenului. În general, suprafaţa unui metal care se corodează poate fi asimilată cu un sistem de perechi micro- sau macrocorozive. Drept surse de eterogenitate electrochimică, pe lîngă impurităţile chimice (eterogenitate chimică) pot servi şi unele dezordini structurale, deformaţii sau tensiuni interne ale reţelei metalului (eterogenitate fizică) sau eventuale diferenţe de concentraţii în electrolit etc. De aceea la definirea stabilităţii faţă de coroziune a unei piese metalice trebuie menţionat şi mediul electrolitic aflat în contact cu acesta.

În ultima vreme s-a arătat posibilitatea termodinamică de dizolvare a metalelor şi a aliajelor pure, fără participarea micropilelor. Or, bazîndune pe teoria micropilelor de coroziune, metalele şi amalgamele deosebit de pure nu ar trebui să fie solubile nici chiar în mediu acid; ele sînt monofazice şi au suprafaţa electrochimic omogenă. Totuşi, aşa cum demonstrează unele lucrări ale lui F r u m k i n, şi amalgamele cele mai pure se solvă; procesul anodic (de dizolvare a metalului) se găseşte cuplat cu unul catodic, de depolarizare (degajarea hidrogenului sau reducerea oxigenului molecular) pe o fază unică şi la acelaşi potenţial (mixt). Dizolvarea sau coroziunea metalelor pure, cu paralelă degajare de hidrogen, se poate considera ca un proces de schimb electrochimic, asemănător de exemplu schimbului dintre Fe şi Cu^{2+} din soluţie apoasă, a cărui explicaţie nu trebuie complicată cu reprezentări despre pile locale. Mecanismul ar fi următorul: prin contactul nemijlocit al metalului cu soluţia de electrolit o parte a ionilor din reţeaua metalică trece în soluţie, la suprafaţa metalului formîndu-se un strat dublu în care metalul se încarcă negativ. Armătura dinspre soluţie a stratului dublu constă în primul moment din ionii M^{z+} trimişi de metal în soluţie. Atunci cînd travaliul electric necesar pentru învingerea căderii de potenţial de-a curmezişul stratul dublu este echilibrat de diferenţa dintre potenţialele electrochimice ale ionilor M^{z+} din soluţie şi a aceloraşi ioni în reţeaua metalului, dizolvarea metalului încetează. Dar, din cauza interacţiunii cinetice dintre soluţie şi pătura de ioni M_{aq}^{z+} din stratul dublu, o parte a acestora se poate schimba cu alţi cationi din soluţie. Dacă potenţialul lor de electrod este mai pozitiv decît al ionilor M^{z+}, ei se vor descărca. Descărcarea este însoţită inevitabil de o dizolvare a unei noi porţiuni de metal, pentru a se reface echilibrul în stratul dublu electric. În acest mod impurităţile au mai de grabă rolul de a facilita procesul catodic, de depolarizare, de exemplu prin micşorarea supratensiunii hidrogenului pe ele, decît cel de a forma pile locale.

6.1.3.1 DIAGRAME POURBAIX

Stabilitatea metalului şi a diverselor produse de oxidare ale acestuia sînt în general dependente de pH şi potenţial. Reprezentarea grafică a echilibrelor dintre metal, ion şi oxid, în diagrame potenţial-pH în condiţii izoterme, constituie aşa numitele diagrame Pourbaix. Ele furnizează date termodinamice preţioase asupra fenomenului de coroziune; completarea lor cu date cinetice oferă calea înţelegerii fenomenului şi sugerează căile ce trebuie alese pentru prevenirea lui.

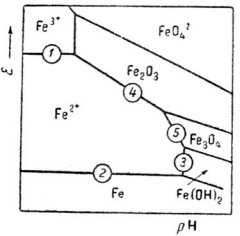


Fig. 6.1 Diagrama Pourbaix schematică a sistemului Fe-H_2O

În figura 6.1 se arată schematic diagrama Pourbaix a sistemului Fe—H_2O. Liniile reprezintă echilibrul între două specii chimice diferite, iar suprafeţele delimitate de linii indică domeniile de stabilitate termodinamică ale speciilor. Să considerăm de exemplu liniile orizontale notate cu **1** şi **2** cărora le corespund, la 25 °C, următoarele echilibre:

① $$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad (6.\ V)$$

cu potenţialul:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{3+}} + 0{,}059 \lg [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] \qquad (6.1)$$

$$\varepsilon = 0{,}77 + 0{,}059 \lg [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$$

şi

② $$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^- \qquad (6.\ VI)$$

cu potenţialul:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{Fe/Fe^{3+}} + \frac{0{,}059}{2} \lg [Fe^{3+}] \qquad (6.2)$$

$$\varepsilon = -0{,}44 + 0{,}029 \lg [Fe]$$

Ambele implică transfer de sarcină şi deci se desfăşoară la potenţiale bine definite, calculabile cu ecuaţia lui Nernst. Deoarece ionii H+ nu participă la reacţii, acestea vor fi independente de pH, ceea ce explică orizontalitatea liniilor care le simbolizează. Să considerăm pe diagramă şi linia verticală **3**, căreia îi corespunde echilibrul:

③ $$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad (6.\ VIb)$$

El nu angajează nici un transfer de sarcină, şi deci nu se caracterizează printr-o valoare determinată a potenţialului. În locul concentraţiei (sau activităţii) ionice, intervine produsul de solubilitate al $Fe(OH)_2$:

$$[Fe^{3+}][OH^-]^2 = P_{Fe(OH)_2} = 10^{-14{,}71} \qquad (6.3)$$

Se ştie că

$$\lg [OH^-] = pH - 14,$$

astfel că

$$\lg [Fe^{3+}] = 13{,}29 - 2\,pH, \qquad (6.4)$$

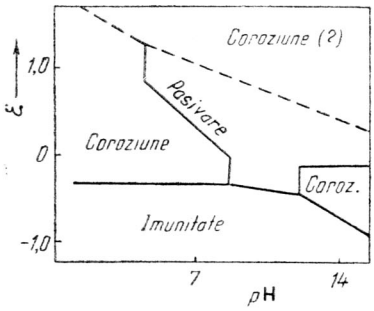


Fig. 6.2. Delimitarea domeniilor de stabilitate, coroziune și pasivare a fierului.

care este dependent numai de pH. Echilibrul este deci reprezentat, în condiții standard normale, de verticala

$$p\text{H} = 13{,}29/2 = 6{,}65.$$

În sfîrșit, liniile oblice simbolizează echilibre în care sînt implicați simultan atît electroni cît și ioni hidrogen:

④ $2Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$ (6. VII)

cu potențialul:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + 3 \cdot 0{,}059 \lg [H^+] - 0{,}059 \lg [Fe^{2+}], \quad (6.5)$$

$$\varepsilon = 0{,}73 - 0{,}177\ p\text{H} - 0{,}059 \lg [Fe^{2+}]$$

⑤ $3Fe^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$ (6. VIII)

cu potențialul corespunzător:

$$\varepsilon = \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + 4 \cdot 0{,}059 \lg [H^+] - \frac{3}{2} \lg [Fe^{2+}], \quad (6.6)$$

$$\varepsilon = 0{,}98 - 0{,}236\ p\text{H} - 0{,}088 \lg [Fe^{2+}]$$

Analiza diagramei P o u r b a i x permite stabilirea limitelor de existență a stărilor pasivă, de imunitate și de coroziune a metalului în chestiune. O formă simplificată, tot pentru fier, este redată în figura 6.2. Sub linia orizontală inferioară, fierul este termodinamic imun, în mediu acid sau neutru, traversarea dublului strat metal/electrolit de către ionii Fe^{2+} fiind împiedicată de concentrația mare de electroni de la suprafața metalului. Deasupra acestei linii, există domeniul în care fierul se corodează. Dacă, însă în urma unei polarizări anodice sau în urma coroziunii naturale electrolitul sărăcește puternic în ioni H+, pH-ul poate să crească la valori ce situează metalul în zona pasivă: fierul nu se dizolvă deloc la pH-uri cuprinse între 9 și 13, grație filmului de $Fe(OH)_2$ sau de Fe_2O_3 ce se formează pe suprafața lui. Depășind anumite valori ale pH-ului și ale potențialului, starea pasivă poate să dispară, oxidul dizolvîndu-se oxidativ sub formă de ferat.

6.1.3.2 POTENȚIALE MIXTE

S-a menționat că fenomenul de coroziune constă din două procese contrare, unul anodic și altul catodic, care se desfășoară simultan pe aceeași suprafață metalică. Alături de reacția de oxidare, are loc și una din reacțiile de reducere.

Fiind echipotențială, suprafața metalului este sediul celor două genuri de reacții la o valoare comună a potențialului, numit potențial mixt.

Formarea lui este ilustrată pe figura (6.3, *a*). Prin compunerea curbelor de polarizare *1* și *2*, corespunzătoare oxidării unui metal activ (bazic) și respectiv descărcării hidrogenului, se obține curba rezultantă trasată punctat. Potențialul staționar, la care curentul caracteristic coroziunii (oxidării),

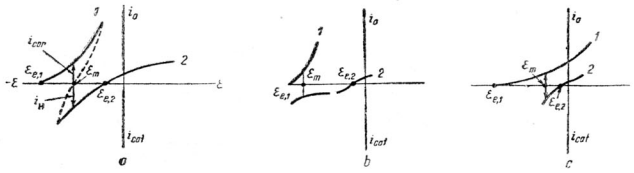


Fig. 6.3 Formarea potențialului mixt.

i_{cor}, este echilibrat de curentul caracteristic descărcării (reducerii) hidrogenului, i_H, este tocmai potențialul mixt ε_m, definit pentru densitate de curent netă nulă $[i(\varepsilon_m) = 0]$. ε_m se situează între potențialele de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ și $\varepsilon_{e,2}$ poziția sa relativă depinzînd de formele celor două curbe de polarizare parțiale *1* și *2* și caracterizînd controlul mixt, catodic și anodic al coroziunii (v. și fig. 6.3, *b* și *c*).

Potențialul mixt, ca și curbele de polarizare sînt puternic dependente de proprietățile suprafeței, în timp ce potențialele de echilibru sînt în principal independente de starea suprafeței, iar la sistemele redox chiar de natura metalului (inert). De aceea, potențialele mixte, ca și curbele de polarizare sînt deseori greu reproductibile.

Potențialul mixt, la care se desfășoară simultan cele două procese este separat de potențialele de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ și $\varepsilon_{e,2}$ prin două supratensiuni, η_1 și respectiv η_2:

$$\eta_1 = \varepsilon_m - \varepsilon_{e,1} \qquad \text{(anodică)} \qquad (6.7)$$

$$\eta_2 = \varepsilon_m - \varepsilon_{e,2} \qquad \text{(catodică)} \qquad (6.8)$$

6.1.3.3 COROZIUNEA PE SUPRAFEȚE OMOGENE

Suprafețele chimic și fizic omogene constituie un caz limită foarte rar întîlnit în practică. Mult mai comune sînt suprafețele neomogene, a căror coroziune se explică ușor prin formarea pilelor locale.

Să considerăm o suprafață omogenă din punct de vedere fizic și chimic și să acceptăm ca proces depolarizant (catodic) descărcarea ionilor H^+. Viteza de coroziune pe asemenea suprafețe e măsurată, în circuit deschis, de densitatea de curent i_{cor}, compensată de densitatea de curent a reacției de descărcare a hidrogenului, i_H. Însă coroziunea și deci formarea unui potențial mixt nu poate avea loc dacă metalul e mai puțin activ și are un potențial $\varepsilon_{e,M}$ mai pozitiv decît $\varepsilon_{e,H}$. De aceea metalele avînd potențialele normale superioare lui 0 nu se pot dizolva nici în cei mai puternici acizi hidrogenați.

Influența pH-ului asupra poziției curbelor de polarizare și deci asupra coroziunii unui metal activ ($\varepsilon_{e,M} < 0$) cu paralelă degajare de hidrogen, se poate obține, calitativ, din figura 6.4. Se observă că, din cauza deplasării curbelor de polarizare a procesului $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, coroziunea este în

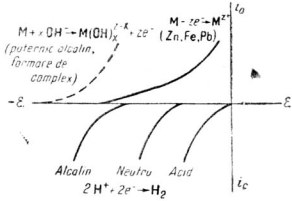


Fig. 6.4. Influența pH-ului asupra coroziunii.

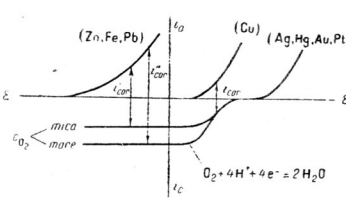


Fig. 6.5. Coroziunea metalelor cu paralela reducere a oxigenului.

general retrogradată atunci cînd pH-ul crește, dar formarea de hidroxocomplecși poate exalta coroziunea.

În prezența unor oxidanți cum sînt Cl_2, Br_2, I_2, Fe^{3+}, HNO_3, O_2 dizolvat etc. devine posibilă și coroziunea unor metale mai nobile, avînd $\varepsilon_{s,M} > 0$. Coroziunea metalelor cu reducerea paralelă a oxigenului, este reprezentată în figura 6.5; ea este transpozabilă oricărui sistem redox. Așa cum se remarcă din figură, o creștere a concentrației de oxidant mărește viteza coroziunii ($i''_{cor} < i'_{cor}$). De exemplu acidul HNO_3 dizolvă Cu și Ag nu datorită proprietăților sale acide ci grație valorii mari a potențialului redox. Nu trebuie neglijat nici efectul unor generatori de complecși ai ionului metalic eventual prezenți în electrolit. Prezența unor asemenea substanțe reduce mult concentrația de echilibru a ionilor M^{z+} și în consecință va deplasa sensibil și curbele de polarizare corespunzătoare procesului de oxidare $M \rightarrow M^{z+}$.

Figura (6.4) și (6.6) ilustrează acest fapt în cazul hidroxocomplecșilor și respectiv al cianocomplecșilor în soluție puternic alcalină (pH ≈ 11). Pozițiile relative ale curbelor de polarizare deplasate depind de valorile constantelor de formare: Cu se va dizolva foarte încet în absența oxigenului, (i'_{cor}); Au se dizolvă cu viteză apreciabilă (i''_{cor}) în prezența oxigenului, procesul servind la elaborarea industrială a metalului; la Ag, în ciuda potențialului său mai negativ decît al Au, prezența ionilor CN^- inversează poziția relativă a curbelor de polarizare și metalul nu se solvă ($i'''_{cor} \approx 0$). Toate acestea din cauza constantelor de formare net diferite pentru cianocomplecșii de Au și Ag: cel dintîi e mult mai puțin disociat.

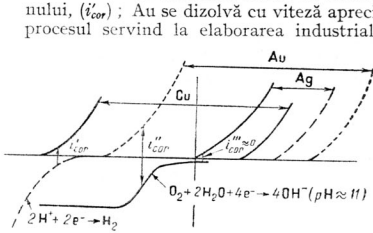


Fig. 6.6. Coroziunea în prezența unor ioni generatori de complecși:

$Au \rightarrow Au^+ + e^-$, $\varepsilon^0 = 1{,}68$ V/EHN
$Au + 2CN^- \rightarrow Au(CN)^-_2 + e^-$, $\varepsilon^0 = -0{,}60$ V/EHN
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$, $\varepsilon^0 = 0{,}8$ V/EHN
$Ag + 2CN^- \rightarrow Ag(CHN)^-_2 + e^-$, $\varepsilon^0 = -0{,}29$ V/EHN
$Ag + CN^- \rightarrow AgCN + e^-$, $\varepsilon^0 = -0{,}04$ V/EHN
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$, $\varepsilon^0 = 0{,}34$ V/EHN

Efectul favorizant al formării de ioni complecși solubili asupra coroziunii se poate ilustra la dizolvarea aurului în apă regală: deși potențialul redox al acesteia e mai

negativ decît potențialul redox al HNO_3 și în consecință apa regală e un oxidant mai slab decît HNO_3, solubilizarea în amestecul [3 HCl + + HNO_3] are loc grație formării clorocomplexului auric solubil $H[AuCl_4]$.

Viteza coroziunii metalelor mai este influențată, în cazul cînd ele sînt aliate, și de natura partenerilor din aliaj. De exemplu, curbele de polarizare la dizolvarea în mediu alcalin a amalgamelor de metale alcaline se găsesc deplasate spre valori mai pozitive în comparație cu curbele de polarizare ale metalelor pure; amalgamele se dizolvă foarte greu, pe cînd metalele pure, cu vehemență.

6.1.3.4 COROZIUNEA PE SUPRAFEȚE CHIMIC NEOMOGENE. CURENȚI LOCALI

Impuritățile prezente pe suprafața metalului cauzează formarea unor pile, între ale căror poli se scurge un curent local, proporțional cu viteza de coroziune a metalului bazic și cea de degajare a hidrogenului, dacă depolarizarea se face prin ioni H^+. Fiecărei zone unde se formează pilele locale îi corespunde o diagramă de genul celor reprezentate în figura 6.3. *a*, *b* sau *c*.

Să considerăm de exemplu coroziunea unui metal activ cum ar fi zincul impurificat cu un metal mai nobil, cum ar fi cuprul, în mediu acid, însoțită de degajare de hidrogen.

Curenții locali de pe fața Zn se înmulțesc cu fracțiunea q_1 (≈ 1), iar curenții locali de pe fața Cu cu fracțiunea q_2 ($\ll 1$). Pentru 1 cm² de suprafață, prin fața Zn se scurge un curent total $i_1 q_1$ iar prin fața Cu un curent $i_2 q_2$. Curba curent-potențial $i_1(\varepsilon)$ de pe metalul bazic se compune aditiv din curenții parțiali corespunzători proceselor de electrod:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (6.\ I)$$

$$2H^+ + 2^- \rightarrow H_2 \qquad (6.\ III\ a)$$

Pe suprafața metalului mai nobil (Cu), în domeniul potențialului mixt, ε_m, dizolvarea metalului nu este posibilă din cauza valorii pronunțat pozitive a lui $\varepsilon_{e,Cu}$; pe aceasta nu are loc decît degajarea hidrogenului.

Pe suprafața de metal bazic se formează potențialul mixt $\varepsilon_{m,1}$ (fig. 6.7), iar pe suprafața de metal mai nobil, potențialul de echilibru ε_{e,H_2}. Dar, deoarece ambele metale se găsesc în contact, ele trebuie să preia același potențial, ceea ce se realizează atunci cînd prin fața Cu se scurge un curent local catodic $i_{L,\ catodic}$ compensat de un curent egal anodic $i_{L,\ anodic}$ de pe suprafața Zn, în absența vreunui curent exterior. Astfel se formează un potențial mixt final, ε_m, la care

$$i_{L,a} = |i_{L,c}| = i_L.$$

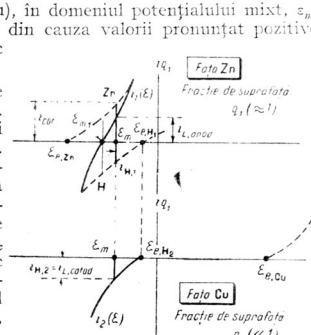


Fig. 6.7. Coroziunea pe suprafețe chimic neomogene. Curenți locali.

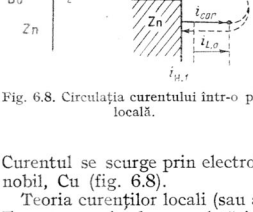


Fig. 6.8. Circulația curentului într-o pilă locală.

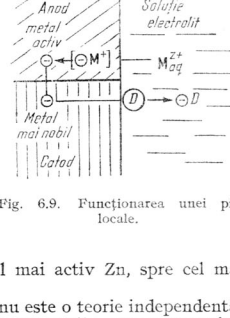


Fig. 6.9. Funcționarea unei pile locale.

Curentul se scurge prin electrolit de la metalul mai activ Zn, spre cel mai nobil, Cu (fig. 6.8).

Teoria curenților locali (sau a pilelor locale) nu este o teorie independentă. Ea are nevoie de completări, apelînd la reprezentările curent-potențial, la noțiunea de potențial mixt ș.a.

Discuția formării pilelor locale (fig. 6.7 și 6.8) și a potențialelor mixte duce la concluzia că degajarea hidrogenului și deci formarea curenților locali nu are loc numai pe suprafața nobilă (Cu) ci adeseori și pe suprafața activă (Zn), care suferă coroziune. Pe care din ele procesul e preponderent, constituie problemă de importanță secundară; aceasta depinde de curbele curent local-potențial combinate cu fracțiunile de suprafață q_1 și q_2. În cazul discutat pe figura 6.7 curenții locali determinau o creștere a coroziunii de la i_{cor} ($\varepsilon_{m,1}$) la i_{cor} (ε_m). În acest mod se elucidează faptul constatat că viteza de deplasare se micșorează atunci cînd crește gradul de puritate al zincului. Dar și cel mai pur zinc manifestă o viteză de dizolvare destul de importantă în acizi, ceea ce nu se poate explica decît pe baza formării potențialului mixt, fără a face apel la pilele locale.

Mecanismul de funcționare al pilelor locale (de coroziune) se poate ilustra cu ajutorul figurii 6.9. Procesul de dizolvare electrochimică a metalului se poate descompune în următoarele trei etape:

— *un proces anodic*, constînd din trecerea ionilor metalului care se corodează în soluție, solvatarea lor și concomitenta liberare de electroni

$$M + nH_2O \rightarrow M_{z+} \cdot nH_2O + ze^- ; \qquad (6.\ IX$$

— *un proces ohmic*, constînd din migrarea electronilor liberați pe metal din zona anodică spre cea catodică și a ionilor M^{z+}_{aq} în electrolit și

— *un proces catodic*, în care electronii liberați sînt asimilați de către depolarizantul *D*, existent în soluție.

Depolarizanții din procesul de coroziune se pot grupa în două mari clase: ionii H^+, ioni metalici de valență superioară (Fe^{3+}, Ce^{4+} etc.) și unii anioni capabili să accepte electroni fără a intra în reacție pentru a da combinații chimice cu metalele, (*1*); oxigenul și combinațiile capabile să elibereze oxigen molecular și halogenii (*2*).

Substanțele din prima clasă pot funcționa exclusiv ca depolarizanți electrochimici, pe cînd cele din a doua categorie pot fi depolarizanți electrochimici, dar pot reacționa și chimic cu metalul, formînd oxizi sau halogenuri, care pot influența considerabil mecanismul coroziunii.

6.1.3.5 DIAGRAME EVANS

Relația potențial-curent la coroziunea electrochimică poate fi și mai sugestiv redată cu ajutorul diagramelor E v a n s, obținute prin suprapunerea ramurilor catodice din cadranele *3* sau *4* peste cele anodice din cadranele *1* și *2* ale diagramelor din figurile 6.3—6.7. Curbele care se obțin sînt trasate într-un sistem de coordonate semilogaritmic (ε/lg i), unde prelungirea zonelor liniare ale ramurilor anodică și catodică permite determinarea potențialului de coroziune ($\varepsilon_{cor}(=\varepsilon_m)$ și a densității de curent de coroziune (fig. 6.10). Pentru a face aplicabile aceste diagrame și pentru atacul local cînd suprafețele anodică și catodică sînt diferite, în loc de lg i se reprezintă lg I*(intensitate de curent). Pe diagramă s-au figurat și punctele care definesc potențialele de echilibru și densitățile curenților de schimb $i_{0,M}$ și $i_{0,H}$ corespunzătoare echilibrelor de ionizare a metalului și a hidrogenului.

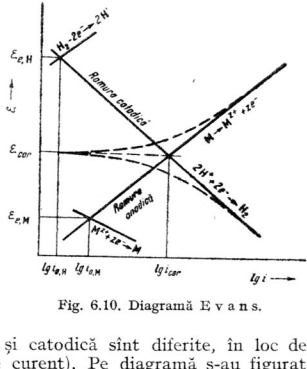


Fig. 6.10. Diagramă E v a n s.

În discuțiile ce vor urma, diagramele E v a n s vor cuprinde ε_{cor} și lg i_{cor} și potențialele de echilibru $\varepsilon_{e,M}$ și $\varepsilon_{e,H}$.

Valoarea densității curentului sau a curentului de coroziune depinde de rezistența ohmică a electrolitului, de natura metalelor care alcătuiesc cuplul electrochimic al pilei locale, de supratensiunile electrozilor și de alți factori, pe care-i vom aminti în cele ce urmează.

Astfel, valoarea maximă a curentului de coroziune, așa cum se vede în figura 6.10 nu poate fi atinsă decît atunci cînd rezistența ohmică R a mediului coroziv este nulă sau neglijabilă. Dacă $R \neq 0$, viteza de coroziune e mai mică și scade cu creșterea lui R (fig. 6.11).

Căderea de tensiune ohmică aferentă se calculează cu relația:

$$\Delta E_\Omega = RI_{cor}. \tag{6.9}$$

Viteza coroziunii scade pe măsură ce potențialele de echilibru ale anodului

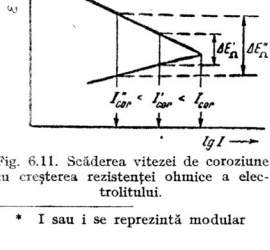


Fig. 6.11. Scăderea vitezei de coroziune cu creșterea rezistenței ohmice a electrolitului.

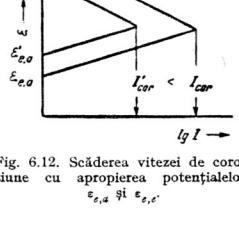


Fig. 6.12. Scăderea vitezei de coroziune cu apropierea potențialelor $\varepsilon_{e,a}$ și $\varepsilon_{e,c}$.

* I sau i se reprezintă modular

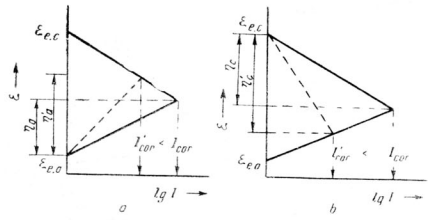


Fig. 6.13. Influența supratensiunii asupra vitezei de coroziune:

și catodului se apropie, dacă rezistența ohmică a electrolitului rămîne aceeași (fig. 6.12).

Figura 6.13 ilustrează modul în care viteza coroziunii este influențată de modificarea supratensiunii la anodul și la catodul pilei locale. Supratensiunile cresc atunci cînd în sistem apar compuși care incetinesc sau impiedică reacțiile de electrod sau cînd suprafețele anodică și catodică se micșorează.

6.1.3.6. EVALUAREA VITEZEI ȘI A POTENȚIALULUI DE COROZIUNE

Pentru efectuarea calculului se pornește de la presupunerea că sistemul coroziv constituie o pilă galvanică și că între FEM, E, și tensiunea la borne E_B ale acesteia, se poate scrie relația:

$$E_B = E - \Delta\eta - RI_{cor}, \tag{6.10}$$

unde: $\Delta\eta$ $(= \eta_a + |\eta_c|)$ reprezintă supratensiunea globală în pilă, iar RI_{cor} căderea ohmică de tensiune, corespunzătoare intensității curentului de coroziune, I_{cor}.

Dacă se acceptă controlul transferului de sarcină pentru ambele reacții de electrod, și se folosește relația pentru exprimarea supratensiunilor η_a și η_{ir}, avem:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a \mathcal{F}} \ln i_a / i_{o,a} \tag{6.11}$$

și

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c \mathcal{F}} \ln i_c / i_{o,c}, \tag{6.12}$$

unde: α_a și α_c sînt coeficienții de transfer efectivi (măsurabili experimental). Pentru cazul coroziunii unei piese metalice, unde distanța ce separă zonele celor două reacții este mică, se poate face aproximația $R = 0$; în caz contrar, R trebuie introdus în calcul. Dacă se mai ia în considerare că pila galvanică de coroziune este scurtcircuitată, deci $E_B = 0$ și că $i_a = i_c = i_{cor}$, relația (6.10) devine:

$$0 = E - \frac{RT}{\alpha_a \mathcal{F}} \ln \frac{i_{cor}}{i_{o,a}} - \frac{RT}{\alpha_c \mathcal{F}} \ln \frac{i_{cor}}{i_{o,c}}. \tag{6.13}$$

Relația poate fi rearanjată în felul următor:

$$\frac{\mathcal{F}E}{RT} = \frac{1}{\alpha_a} \ln \frac{i_{cor}}{i_{o,a}} + \frac{1}{\alpha_c} \ln \frac{i_{cor}}{i_{o,c}}, \tag{6.14}$$

iar după regruparea termenilor logaritmici, mai avem:

$$\ln \frac{i_{cor}^{(1/\alpha_a + 1/\alpha_c)}}{i_{o,a}^{1/\alpha_a} \, i_{o,c}^{1/\alpha_c}} = \frac{\mathcal{F}E}{RT}, \tag{6.15}$$

sau:

$$\frac{i_{cor}^{(\alpha_a+\alpha_c)/\alpha_a\alpha_c}}{i_{o,a}^{1/\alpha_a} \, i_{o,c}^{1/\alpha_c}} = \exp\,(\mathcal{F}E/RT), \tag{6.16}$$

de unde, viteza de coroziune se găsește:

$$i_{cor} = i_{o,a}^{1/\alpha_a} \, i_{o,c}^{1/\alpha_c} \exp\,(\mathcal{F}E/RT)^{\frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}}, \tag{6.17}$$

sau

$$i_{cor} = i_{o,c}^{\alpha_c/(\alpha_a+\alpha_c)} \, i_{o,c}^{\alpha_a/(\alpha_a+\alpha_c)} \frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c} \exp\,(\mathcal{F}E/RT) \tag{6.18}$$

Se observă că, alături de E, parametru termodinamic, coroziunea este determinată de α_a, α_c, $i_{o,a}$ și $i_{o,c}$, mărimi avînd caracter pur cinetic.

Să considerăm coroziunea zincului și să presupunem că $\alpha_a = \alpha_c = 0{,}5$. Cea mai mare valoare practică a FEM, E, poate fi de vreo 1,5 V, dacă depolarizarea catodică se face prin reducerea oxigenului. Aplicînd ecuația (6.18), se poate calcula, de exemplu, variația densității de curent de coroziune Δi_{cor} ce corespunde unei variații ΔE date; fie $\Delta E = 1$ V. Atunci

$$\frac{i'_{cor}}{i_{cor}} = \exp \frac{\mathcal{F}\,\Delta E}{RT} \frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}. \tag{6.19}$$

Înlocuind valorile numerice și logaritmînd, după conversia la logaritmi zecimali se obține:

$$\lg i'_{cor} - \lg i_{cor} = \Delta i_{cor} = \frac{1{,}0}{0{,}06} \cdot \frac{1}{4} \simeq 4.$$

Deci, abaterea cu 1 V a FEM a pilei locale, determină o creștere a densității curentului de coroziune de 10^4 ori.

Pentru a ilustra rolul parametrilor cinetici $i_{o,a}$ sau $i_{o,c}$, se poate considera coroziunea zincului tehnic și a zincului amalgamat. Pe cel dintîi, $i_{o,c}$ pentru descărcarea hidrogenului este de circa 1 A/m², iar pe cel din urmă, de-abia de $10^{-6} - 10^{-8}$ A/m². Considerînd $i_{o,c} = 10^{-8}$ A/m², și că $i_{o,a}$, α_a și α_c sînt aceiași pe zincul tehnic și pe cel amalgamat, raportul

$$\frac{i_{cor,\ \mathrm{Zn\ (impur)}}}{i_{cor,\ \mathrm{Zn,\ Hg}}} = (10^8)^{\frac{1}{2}} \Big/ \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) = 10^4;$$

coroziunea zincului amalgamat se desfășoară mult mai încet decît a zincului impur. De aceea, la fabricarea pilelor Leclanché și a electrozilor

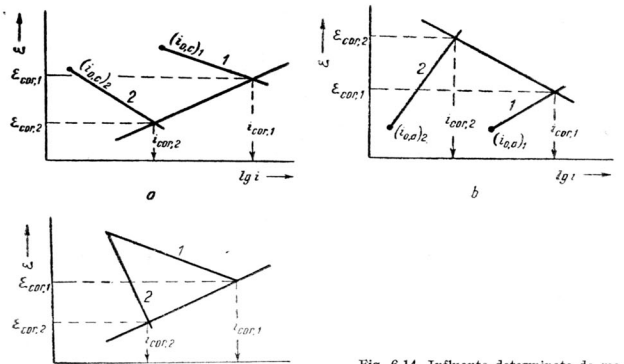


Fig. 6.14. Influențe determinate de modificarea unor parametri cinetici, la reacția de coroziune.

de zinc din pilele Zn-Ag sau alte pile, în scopul minimizării autodescărcării, zincul se amalgamează (pe Hg supratensiunea de descărcare a H_2 este foarte mare). Dacă în soluția de electrolit a bateriilor menționate se introduce o sare a unui metal pe care hidrogenul se degajă cu supratensiune mică (de ex. platină, paladiu ș.a.), electrodul de zinc se corodează în mai puțin de o zi.

În figurile 6.14 (*a,b,c*) sînt reprezentate influențele exercitate de diverși parametri ce apar în ecuația (6.17):

a) dacă $(i_{o,c})_2 < (i_{o,c})_1$ $i_{cor,2} < i_{cor,1}$ și $\varepsilon_{cor,2} < \varepsilon_{cor,1}$ (negativare).

b) dacă $(i_{o,a})_2 < (i_{o,a})_1$ $i_{cor,2} < i_{cor,1}$ și $\varepsilon_{cor,2} > \varepsilon_{cor,1}$ (pozitivare)

c) schimbarea mecanismului reacției catodice

$$\left(\frac{RT}{\alpha_c \mathcal{F}}\right)_2 > \left(\frac{RT}{\alpha_c \mathcal{F}}\right)_1$$

$$i_{cor,2} < i_{cor,1} \text{ și } \varepsilon_{cor,2} < \varepsilon_{cor,1} \text{ (negativare)}$$

Cu ajutorul ecuațiilor (6.7) și (6.8) se poate exprima și potențialul de coroziune $\varepsilon_{cor} = (\varepsilon_m)$ dacă supratensiunile se exprimă cu ajutorul potențialelor de electrod de echilibru și de coroziune:

$$\eta_a = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,a}, \tag{6.7 a}$$

$$\eta_c = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,c}, \tag{6.8 a}$$

$$i_{o,a} \exp\left[(\varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,a})(\alpha_a \mathcal{F}/RT)\right] = i_{o,c} \exp\left[(\varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,c})(-\alpha_c F/RT)\right], \tag{6.20}$$

sau după rearanjare,

$$\varepsilon_{cor} = \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_c)\mathcal{F}} \ln \frac{i_{o,c}}{i_{o,a}} + \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} \varepsilon_{e,a} + \frac{\alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c} \varepsilon_{e,c}. \tag{6.21}$$

Rolul densității de curent de schimb este decisiv pentru fixarea potențialului ε_{cor} și dacă $i_{o,c} \gg i_{o,a}$, ε_{cor} este apropiat de $\varepsilon_{e,c}$ (coroziunea fiind controlată catodic) și dacă $i_{o,c} \ll i_{o,a}$, ε_{cor} se apropie de $\varepsilon_{e,a}$ (control anodic); dacă $i_{e,c} \simeq i_{o,a}$, ε_{cor} este situat între valorile de echilibru $\varepsilon_{e,a}$ și $\varepsilon_{e,a}$ (control mixt).

Valabilitatea relației (6.17) și a celor derivate dintr-însa este determinată de satisfacerea următoarelor condiții:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{cor} - \varepsilon_e) \geqslant 20 \text{ mV};$$

— absența vreunui film de oxid protector pe suprafața metalului și
— depolarizarea catodică se efectuează exclusiv prin descărcarea hidrogenului.

S-a menționat rolul criteriului termodinamic în discuția coroziunii. De asemenea, s-a subliniat faptul că, deși nu e niciodată infirmat în practică, el nu este suficient pentru caracterizarea cantitativă a fenomenului. Un alt exemplu de calcul va ilustra această afirmație.

Fie, de exemplu, reacția globală de coroziune a nichelului:

$$Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2 \qquad (6.X)$$

Spontaneitatea procesului este permisă de valoarea negativă a entalpiei libere ΔG, care la rîndul său este legată de FEM a reacției electromotrice active a pilei prin cunoscuta egalitate — $\Delta G = z\mathcal{F}E$; rezultă că FEM, E trebuie să fie pozitivă. Aplicînd relația lui Nernst, la procesul (6.X), obținem:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{c_{H^+}^2}{c_{Ni^{2+}}}, \qquad (6.22)$$

și introducînd pH-ul, obținem:

$$E = E^\circ - 0{,}059\, p\text{H} - \frac{0{,}059}{2} \lg c_{Ni^{2+}}. \qquad (6.23)$$

Coroziunea va fi posibilă dacă $E \geqslant 0$, condiție satisfăcută pentru orice valoare a pH-ului inferioară unei valori critice, care se calculează cu ecuația (6.22), punînd $E \geqslant 0$. Să presupunem că în soluție $c_{Ni^{2+}} = 1\ M$. Deoarece

$$E^\circ = \varepsilon^\circ_{H^+/H_2} - \varepsilon^\circ_{Ni^{2+}/Ni} = 0 - (-0{,}25) = 0{,}25 \text{ V},$$

rezultă că

$$p\text{H} \leqslant \frac{0{,}25}{0{,}059} \leqslant 4{,}23$$

Prin urmare, coroziunea este termodinamic posibilă la pH $< 4{,}23$, dar imposibilă peste această valoare. Același calcul se poate face și pentru alte metale și, pe baza rezultatelor obținute, se pot preciza limitele de pH de la care coroziunea se desfășoară spontan.

pH-ul are o influență considerabilă asupra FEM, E și astfel, asupra vitezei de coroziune; cu cît E e mai mare cu atît și i_{cor} este mai mare. Dar pH-ul influențează și i_0 al reacției de degajare a hidrogenului și a reacției de dizolvare a unor metale cum sînt Fe, Co, Ni, Zn etc. De exemplu, degajarea hidrogenului pe fier are o densitate de curent de schimb care depinde în felul următor de concentrația ionilor H^+:

$$i_{c,H} = i^0_{c,H} \cdot c^{0,5}_{H^+}, \qquad (6.24)$$

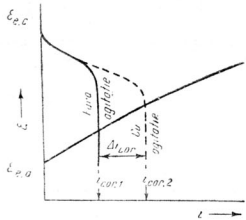


Fig. 6.15. Curenții limită de difuziune sînt mari în regim de agitare a soluției; lor le corespund și i_{cor} mari ($i_{cor,1} < i_{cor,2}$).

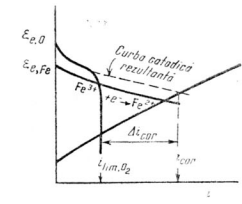


Fig. 6.16. Prezența ionilor Fe^{3+} poate stimula considerabil viteza coroziunii.

iar dizolvarea fierului:

$$i_{o,Fe} = i^{\circ}_{o,Fe} \cdot c_{Fe^{2+}} c_{OH^-}, \tag{6.25}$$

$i^{\circ}_{o,H}$ și $i^{\circ}_{o,Fe}$ sînt densitățile de curent de schimb standard, normale.

În condiții de $pH > 3$, atunci cînd i_0 este mare, viteza de coroziune poate fi controlată de viteza de difuzie a ionilor H^+ către suprafața metalică; curentul de coroziune este egal în acest caz, cu curentul limită i_l corespunzător degajării hidrogenului:

$$i_{cor} = i_l = \frac{\mathcal{F} D c_{H^+}}{\delta}, \tag{6.26}$$

unde c_{H^+} este concentrația ionilor hidrogen, D — coeficientul de difuzie al lor și δ — grosimea stratului de difuzie. Deoarece în aceste condiții coroziunea este condiționată de transportul de masă, agitarea energică mărește apreciabil viteza de distrugere a piesei metalice (fig. 6.15). Această situație este adeseori întîlnită la depolarizarea catodică prin oxigenul provenit din atmosferă și dizolvat în lichidul coroziv; menționăm că solubilitatea O_2 în apă, la temperatura de 20°C, este de vreo 10^{-4} moli/l.

Prezența unor cupluri redox, cum ar fi Fe^{2+}/Fe^{3+}, Sn^{2+}/Sn^{4+} etc. poate influența puternic viteza de coroziune a oxigenului, prin intermediul etapei de oxidare în mediu omogen a ionului din starea de oxidare inferioară (Fe^{2+}, ...). În cazul cuplului Fe^{2+}/Fe^{3+}, chiar dacă potențialul standard $\varepsilon^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} (= 0{,}77$ V) este mult mai negativ decît potențialul standard al oxigenului ($\varepsilon^{\circ}_{O_2} = 1{,}23$ V) și deci *FEM* a pilei de coroziune mai mică, viteza procesului poate fi mai mult mai mare, dacă depolarizarea se face prin reacția $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ și dacă $c_{Fe^{3+}} > c_{O_2}$, deoarece densitatea de curent de schimb $i_{o,Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ este foarte mare (~ 10 A/m²) și nu există limitare de transport de masă (fig. 6.16).

De extremă importanță este influența compoziției soluției asupra densităților de curent de schimb $i_{o,c}$ și $i_{o,a}$. Prezența unor substanțe organice, cum sînt unele amine, piridina, chinolina, tiourea ș.a. similare sau a unor substanțe anorganice, cum sînt fosfații și cromații, reduce viteza de coroziune a metalelor. Aceste substanțe se numesc inhibitori de coroziune și

pot avea acțiune catodică sau anodică, acționînd în sensul creșterii supratensiunii catodice, respectiv anodice și deci micșorînd viteza coroziunii (cf. fig. 6.13).

6.1.3.7. PROCESUL CATODIC CE ÎNSOȚEȘTE COROZIUNEA

În cele ce urmează ne vom limita doar la depolarizarea cu ioni hidrogen și oxigen, mai des întîlnite.

6.1.3.7.1 DEPOLARIZAREA PRIN REDUCEREA IONILOR HIDROGEN

6.1.3.7.1.1. Controlul catodic al coroziunii

Acest gen de depolarizare este întîlnit în principal în mediu acid, dar survine și în soluții puternic alcaline, în soluții neutre, în zonele unde sînt prezente incluziuni de sulfuri în oțel, care cauzează atac local prin cavitație. Viteza de degajare a hidrogenului poate fi determinată fie de ambele procese de electrod al coroziunii (cînd coroziunea este controlată mixt), fie în principal de procesul catodic (control catodic), fie preponderent de către procesul anodic (control anodic).

În figura 6.17 sînt reprezentate diagrame E v a n s pentru dizolvarea zincului cu degajare de hidrogen; pe cînd dizolvarea anodică a zincului are o supratensiune de activare mică, degajarea hidrogenului pe zinc pur este caracterizată printr-o supratensiune mare. Pe de altă parte, pe zincul impur, care conține Cu sau Fe (pe care supratensiunea hidrogenului este mică) se înregistrează o viteză mai mare de degajare a hidrogenului. Pe figură s-a reprezentat și cazul zincului amalgamat, a cărui coroziune, așa cum s-a văzut (6.1.3.6) este mult încetinită, din cauza supratensiunii mari a hidrogenului. Dar încorporarea în zinc a metalelor menționate se soldează și cu modificarea densității de curent de schimb; o valoare mare pentru i_0, corespunde unei supratensiuni de activare mici. Este vrednic de remarcat faptul că diminuarea vitezei de coroziune se asociază cu negativarea potențialului de coroziune. În acest sens, prezența Hg în Zn determină un comportament anormal; în loc să se pozitiveze, grație innobilării cu Hg, potențialul se negativează, ceea ce demonstrează o interacțiune cu degajarea hidrogenului (și nu cu metalul) și deci cu control catodic al coroziunii.

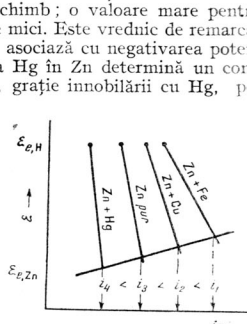


Fig. 6.17. Dizolvarea zincului pur și impurificat într-un hidracid; exemplu de control catodic.

Înainte de a ilustra cele spuse printr-un calcul numeric reamintim că posibilitatea de dizolvare a metalului denotă inegalitatea:

$$\vec{i}_M < \overleftarrow{i}_M \qquad (6.27)$$

și că, în absența vreunei surse de curent exterioare, inegalitatea este condiționată de o descărcare a ionilor H+ cu viteză mare:

$$\vec{i}_H > \overleftarrow{i}_H, \qquad (6.28)$$

de unde rezultă că:

$$i_{cor} = \overleftarrow{i}_M - \overrightarrow{i}_M = \overleftarrow{i}_H - \overrightarrow{i}_H. \tag{6.29}$$

deoarece,

$$\overrightarrow{i}_M + \overrightarrow{i}_H = \overleftarrow{i}_M + \overleftarrow{i}_H. \tag{6.30}$$

Egalitatea sugerează posibilitatea evaluării vitezei de coroziune a metalului din datele cinetice referitoare la descărcarea și ionizarea hidrogenului, în condițiile de coroziune.

Să acum să considerăm coroziunea zincului pur, în soluții acide, avînd $p\mathrm{H} = 0$ și concentrația normală a ionilor Zn^{2+}. În aceste condiții,

$$\varepsilon^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 \text{ V/EHN},$$

iar

$$\varepsilon^{\circ}_{H^+/H_2} = 0.$$

Evident, la $-$ 0,76 V/EHN, procesul $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ nu este singurul posibil, deoarece sînt create condiții și pentru descărcarea ionilor H+, cu o viteză ce depinde de cinetica pe electrodul de Zn. Potențialul la care se desfășoară descărcarea hidrogenului (ε_{cor}, v. fig. 6.43) este situat foarte aproape de potențialul de echilibru al zincului, deoarece

$$i_{0,Zn} = 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \gg i_{0,H} = 10^{-10} \text{ A/cm}^2;$$

(densitatea de curent de schimb $i_{0,H}$ se referă la reacția pe electrod de zinc). Supratensiunea η_H a hidrogenului, în acest proces valorează

$$\eta_H = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,H} = \varepsilon_{cor} - \varepsilon^{\circ}_H \simeq -0{,}76 - 0 \simeq -0\,76 \text{ V}.$$

La această valoare a supratensiunii, reacția de ionizare a hidrogenului poate fi ignorată, iar viteza de coroziune, i_{cor}, se poate scrie sub forma:

$$i_{cor} = \overleftarrow{i}_M - \overrightarrow{i}_M \simeq \overleftarrow{i}_M = \overrightarrow{i}_H. \tag{6.31}$$

Folosind ecuația lui T a f e l, (ec. 5.217) se poate calcula $\overrightarrow{i}_H$:

$$\mu_H = a + b \lg \overrightarrow{i}_H,$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} a &= -1{,}24 \\ b &= -0{,}12 \end{aligned}\right\} \text{ la } p\mathrm{H} = 0.$$

Deci:

$$-0{,}76 = -1{,}24 - 0{,}12 \lg \overrightarrow{i}_H,$$

de unde:

$$\overrightarrow{i} = 10^{-\frac{1{,}24-0{,}76}{0{,}12}} = 10^{-4} \text{ A/cm}^2 = 1 \text{ A/m}^2;$$

viteza de coroziune este, într-adevăr, mult mai mică decît pe zincul impur, unde valorează ~ 1 A/cm^2.

6.1.3.7.1.2. **Controlul anodic al coroziunii**

Controlul anodic la depolarizarea prin descărcarea hidrogenului se constată la coroziunea unor metale pasivate, cum ar fi aluminiul sau oțelul inoxidabil, în soluții diluate de acid. În aceste cazuri ionii metalici M^{z+} trebuie să traverseze filmul de oxid superficial, ceea ce corespunde unei supratensiuni anodice apreciabile. Figura 6.18 reproduce curbele de polarizare la coroziunea aluminiului în medii slab acide, în diverse condiții; se vede că, de această dată, ionii metalici străbat stratul superficial de oxid la un potențial corespunzător unei apreciabile polarizări pozitive.

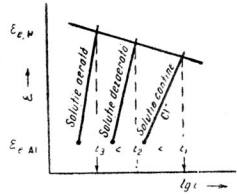


Fig. 6.18. Coroziunea aluminiului în acizi slabi; control anodic al coroziunii.

Metalele acoperite cu un strat de oxid pasiv se corodează rapid în prezența ionilor Cl^- datorită probabil unui pronunțat caracter dipolar (echivalent cu o mare polarizabilitate electrică), care determină adsorbția lor specifică pe suprafața filmului de oxid. Compușii formați (oxizi-cloruri) se caracterizează prin defecte de rețea și o solubilitate mai mare decît a oxizilor, iar ionul Cl^- va promova ionizarea metalului prin repulsia manifestată față de electronii acestuia (fig. 6.19). De regulă, prezența oxigenului în soluție, reduce viteza de coroziune a aluminiului, a oțelului inox și a titanului, grație filmului de oxid pasiv.

6.1.3.7.1.3. **Controlul mixt**

Controlul mixt se observă la coroziunea prin depolarizarea cu hidrogen a fierului, a oțelului carbon și a oțelului aliat cu Cu (fig. 6. 20).

Se observă că, în comparație cu Fe pur, celelalte sorturi de oțel, se corodează mai repede, datorită unor efecte de pile locale. Acțiunea sulfului,

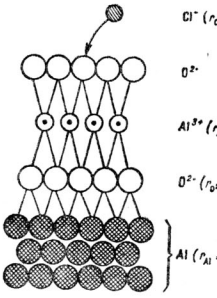


Fig. 6.19. Distrugerea de către ionii Cl^- a stratului de Al_2O_3 superficial, izomorf cu aluminiul.

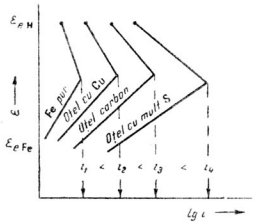


Fig. 6.20. Controlul mixt al coroziunii oțelului carbon, prin depolarizare cu hidrogen.

mai mult sau mai puțin pronunțată, în special în mediu acid, se datorează formării anionului S^{2-}, avînd o mare polarizare molară și deci adsorbție specifică pe suprafața metalului.

Prezența Cu în oțelul ce conține S elimină efectul datorat ionilor S^{2-}, deoarece se formează Cu_2S, produs greu solubil în acizi ($P_{Cu_2S} = 10^{-48}$) și aderent la metal; se elimină astfel acțiunea catalitică pentru ionizarea metalului, exercitată de ionii S^{2-}, adsorbiți specific. Fosforul are un efect coroziv similar cu cel exercitat de S, datorită adsorbției PH_3 sau a ionului fosfură, catalizor pentru procesele de transfer electronic ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$), întocmai ca ionii S^{2-} și Cl^-. Efectul nu poate fi contracarat prin adaos de Cu sau Mn, deoarece aceste metale nu formează fosfuri definite, greu solubile, în condițiile date.

6.1.3.7.1.4. **Calcul numeric**

Să ilustrăm prin calcul, rolul pe care-l joacă impuritățile dintr-o piesă de zinc, atunci cînd coroziunea are loc prin depolarizarea cu ioni H^+. Ca impurități să se considere Pb, Ag sau Fe.

În acest caz, așa cum s-a menționat (6.4.3.4), degajarea H_2 poate avea loc nu numai pe Zn ci și pe celelalte metale. Folosind valorile a și b, tabelate și introducîndu-le în ecuația lui T a f e l, se pot exprima supratensiunile $\eta_{H,M}$ pe diversele specii metalice:

$$\eta_{H,Zn} = -1,24 - 0,12 \lg i_{H,Zn};$$

$$\eta_{H,Pb} = -1,56 - 0,12 \lg i_{H,Pb};$$

$$\eta_{H,Ag} = -0,95 - 0,12 \lg i_{H,Ag};$$

$$\eta_{H,Fe} = -0,70 - 0,12 \lg i_{H,Fe}.$$

Considerînd conținutul de Zn tehnic de 99%, avem:

$$i_{cor} = \vec{i}_H = 0,99\ i_{H,Zn} + 0,01\ i_{H,M}.$$

Deoarece suprafața metalului este echipotențială

$$\eta_{H,Pb} = \eta_{H,Ag} = \eta_{H,Fe} = \eta_{H,Zn} = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,H}.$$

De exemplu, pentru cazul cînd impuritatea e plumbul,

$$-1,24 - 0,12 \lg i_{H,Zn} = -1,56 - 0,12 \lg i_{H,Pb}.$$

De unde rezultă că,

$$\frac{i_{H,Pb}}{i_{H,Zn}} = 10^{-\frac{1,56+1,24}{0,12}} = 10^{-2,7}.$$

Substituind valoarea $i_{H,Pb}$ ($= i_{H,Zn} \cdot 10^{-2,7}$) în expresia i_{cor} de mai sus obținem:

$$i_{cor} = \vec{i}_H = 0,99\ i_{H,Zn} + 0,01 \times 10^{-2,7} \times i_{H,Zn},$$

$$i_{cor} = \vec{i}_H = (0,99 + 0,00002) i_{H,Zn} \simeq 0,99\ i_{H,Zn},$$

valoare apropiată (ceva mai mică), în comparație cu aceea observată la Zn pur.

Dacă impuritatea este Ag, raportul vitezelor de degajare a hidrogenului este altul, deoarece constantele a au valori diferite:

$$\frac{i_{H,Ag}}{i_{H,Zn}} = 10^{2,4} \text{ sau } i_{H,Ag} = 10^{2,4}\, i_{H,Zn}$$

iar viteza de coroziune a zincului va fi:

$$i_{cor} = 0{,}99 i_{H,Zn} + 0{,}01 \times 10^{2,4}\, i_{H,Zn} = (0{,}99 + 0{,}01 \times 2{,}5 \cdot 10^2) i_{H,Zn} \simeq 3{,}5 i_{H,Zn},$$

și i_{cor} este de 3,5 ori mare decît pe Zn pur.

În prezența Ag ca impuritate, se modifică și natura coroziunii. Pe cînd la impurificare cu Pb practic tot hidrogenul se degaja pe metalul corodat, aici doar 28,6% = (0,99/3,5) · 100, restul de 71,4% degajîndu-se pe Ag.

Este și mai puternică viteza de coroziune atunci cînd impuritatea este Fe. În acest caz

$$i_{cor} = i_H = 0{,}99\, i_{H,Zn} + 0{,}01 \times 10^{4,5}\, i_{H,Zn} = (0{,}99 + 316) i_{H,Zn} \simeq 317\, i_{H,Zn}.$$

Peste 99% din hidrogen se degajă pe suprafața Fe; avem de-a face cu o pilă locală bine definită, cu polii separați.

6.1.3.7.2. DEPOLARIZAREA PRIN REDUCEREA OXIGENULUI

6.1.3.7.2.1. Control difuziv catodic

Coroziunea prin reducerea oxigenului în soluție apoasă neutră sau în apă prezintă o importanță mult mai mare decît coroziunea prin depolarizare cu H^+ în mediu acid. Apoi, spre deosebire de acesta din urmă, unde atît procesul anodic cît și cel catodic sînt dominate de supratensiunea de activare, în coroziunea prin reducerea oxigenului se manifestă supratensiunea de transport, din cauza solubilității limitate a oxigenului în apă și în soluții apoase. De aceea, coroziunea de acest gen va fi controlată de viteza de difuzie a oxigenului și viteza de coroziune va coincide cu viteza de reducere catodică a oxigenului, în condiții de curent limită (fig. 6.21); viteza de coroziune și ε_{cor} sînt mai mici la un conținut mai mic de oxigen. Deoarece coroziunea este controlată difuziv, sîntem în fața unui control catodic și, între anumite limite, viteza de coroziune va fi independentă de panta și poziția curbei de polarizare anodică (fig. 6.22). Îndependent de compoziția oțelului, tratamentul termic aplicat acestuia sau prelucrarea la rece, viteza de coroziune este aceeași; faptul demonstrează printre altele și absența efectelor datorate pilelor locale. În schimb, factori cum sînt temperatura, viscozitatea, conținutul salin și viteza de curgere, decisiv pentru solubilitatea și viteza de difuzie a oxigenului vor fi luați în considerare. Pe de altă parte structura și compoziția oțelurilor carbon pot avea o influență hotărîtoare

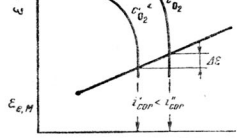


Fig. 6.21. Coroziune prin reducerea oxigenului (două concentrații diferite de O_2).

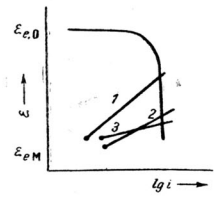


Fig. 6.22. Controlul exclusiv catodic al coroziunii prin reducerea oxigenului:
1, 2, 3 — curbe de polarizare anodică a trei sorturi diferite de oțel.

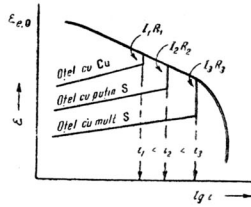


Fig. 6.23. Coroziunea locală de cavitație și de fisurare și cea de sudură, în apă, depind de compoziția oțelului.

asupra coroziunii de cavitație și fisurare și de sudură (exemple de coroziuni locale în apă). În aceste cazuri aria catodică și deci curentul de difuzie al oxigenului sînt mari în comparație cu aria anodică activă și viteza de coroziune va fi influențată de panta și poziția curbei de polarizare anodică, precum și de căderea ohmică IR, proporțională cu viteza de coroziune (fig. 6.23).

Compoziția oțelului este de mare importanță și în coroziunea atmosferică depolarizată prin reducerea oxigenului. S-a menționat că sulful exercită un efect negativ; el poate fi minimizat prin alierea cu 0,1—0,2% Cu (oțel cu cupru, caracterizat prin ruginire lentă). Adaosul de Cu este deosebit de prețios în atmosfera industrială, ce conține S. Spre deosebire de S, efectul distructiv al P prezent în soluții acide, nu se mai regăsește în condiții atmosferice, probabil din cauza oxidării sale la fosfat, care posedă proprietăți inhibitoare; un mare conținut de P este adeseori asociat cu o remarcabilă rezistență la coroziune și la tensiune a fierului forjat (oțeluri Cor-Ten)

6.1.3.7.2.2. Efectul temperaturii, al concentrației saline și al vitezei de curgere

Efectul temperaturii mediului coroziv asupra coroziunii generale sau de cavitație a fierului, maxim pe la 80°C, explică importanța esențială a difuziei oxigenului în apă. Pornind de la temperatura ordinară, se con-

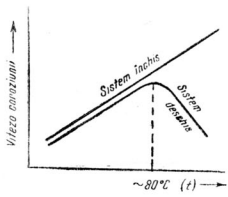


Fig. 6.24. Variația vitezei de coroziune cu temperatura.

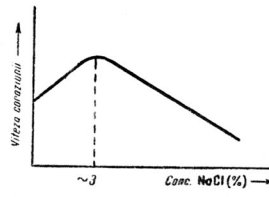


Fig. 6.25. Influența concentrației saline asupra vitezei de coroziune

stată o creştere iniţială a vitezei de coroziune, datorată scăderii viscozităţii η cu temperatura şi deci creşterii coeficientului de difuzie D, respectîndu-se regula $D \cdot \eta = const.$ După depăşirea temperaturii de vreo 80°C, pe măsură ce ne apropiem de temperatura de fierbere a apei, viteza de coroziune scade, deoarece scade vertiginos solubilitatea oxigenului în apă. Constatarea este valabilă pentru sistemul deschis, spre desebire de cel închis, unde viteza coroziunii variază monoton crescător cu temperatura (fig. 6.24)

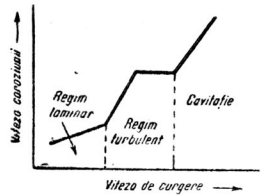


Fig. 6.26. Influenţa vitezei de curgere a apei asupra coroziunii.

La Zn, maximul vitezei de coroziune se observă între 60 şi 70°C şi se datorează, probabil, în principal, unei modificări structurale a oxidului de zinc, corelată cu creşterea considerabilă a potenţialului de coroziune a zincului, cu temperatura.

Efectul concentraţiei saline este similar; maximul se înregistrează pe la concentraţia NaCl din apa de mare. La concentraţii mai mari viteza de coroziune scade, din cauza micşorării solubilităţii şi a coeficientului de difuzie ale oxigenului (fig. 6.25).

În condiţii de curgere, efectul apei sau al soluţiilor apoase este mai pronunţat coroziv decît în regim static, deoarece stratul de difuzie δ este mai subţire în primul caz decît în al doilea şi deci transportul oxigenului este facilitat (i_l creşte).

Depăşind regimul laminar, se înregistrează un salt brusc al coroziunii, la o viteză critică V_{crit}, corespunzătoare unui număr Reynolds critic (regim turbulent); rezultă aşa numita coroziune de eroziune sau de turbulenţă (fig. 6. 26), după care, o nouă creştere a vitezei de coroziune este asociată cu apariţia coroziunii prin cavitaţie.

6.2. FRAGILIZAREA METALELOR PRIN HIDROGEN OCLUS

În afara coroziunii electrochimice, distrugerea metalelor poate surveni şi pe alte căi, cum ar fi eroziunea şi degradarea (fragilizarea) prin hidrogen: aceasta din urmă are aspecte electrochimice vrednice de luat în considerare.

Degradarea prin hidrogen apare atunci cînd un metal, în particular fierul, vine în contact cu hidrogen produs electrolitic într-o baie de galvanizare sau în procesul de coroziune. Ea poate surveni şi la contactul direct al hidrogenului gazos cu fierul. În urma acestui efect, metalul îşi pierde tenacitatea se poate tăia ca hîrtia şi, devenind casant, se fărămiţează.

Degradarea prin hidrogen poate fi urmărită prin măsurarea timpului de penetrare a hidrogenului în metal. Pentru aceasta se poate întocmi montajul din

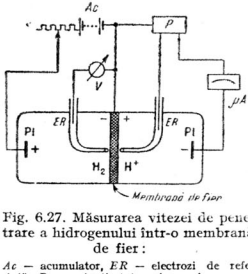


Fig. 6.27. Măsurarea vitezei de penetrare a hidrogenului într-o membrană de fier:

Ac — acumulator, *ER* — electrozi de referință, *P* — potențiostat, *μA* — microampermetru, înregistrator, *V* — voltmetru.

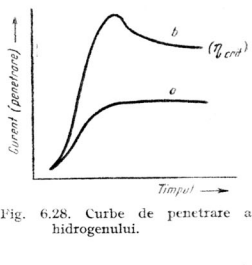


Fig. 6.28. Curbe de penetrare a hidrogenului.

figura 6.27, unde piesa de fier (membrană) este menținută la un potențial controlat. Pe una din fețele membranei de fier se degajă H_2 și o mică fracțiune din el traversează membrana. Această fracțiune poate fi măsurată cu un spectrometru de masă sau cu un microampermetru, după ionizarea lui înregistrîndu-se pătrunderea hidrogenului în funcție de timp. Atîta timp cît potențialul membranei se găsește sub o valoare critică η_{crit}, a supratensiunii, rezultatul este redat de o curbă de tipul (*a*) din figura 6.28. Dacă se întrerupe curentul, toți atomii de hidrogen părăsesc metalul și experiența, poate fi reluată la valori superioare ale lui η, cînd se obține din nou o curbă de penetrare a hidrogenului. Cînd valoarea supratensiunii depășește o anumită valoare critică, η_{crit}, curba curent (pătrundere)-timp nu se mai reproduce și ia alura (*b*) din figura 6. 28.

Noua alură trădează modificări din interiorul membranei metalice, datorate caracterului casant cauzat de cavitățile generate de hidrogenul gazos (fig. 6.29); dezvoltarea ulterioară a cavităților conduce la apariția fisurilor în masa metalică.

Din punct de vedere practic, prezintă interes găsirea dependenței dintre presiunea din interiorul cavității și supratensiunea ce determină degajarea hidrogenului cu o anumită viteză pe metal și corelarea supratensiunii cu presiunea hidrogenului capabilă să genereze fisuri în masa metalică.

Să vedem care este supratensiunea necesară pentru dezvoltarea fisurilor.

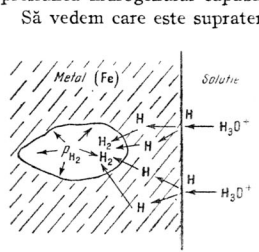


Fig. 6.29. Penetrarea hidrogenului atomic în interiorul metalului și apariția presiunii în interiorul cavității.

Să presupunem un mecanism alcătuit din descărcarea rapidă a protonilor, urmată de combinarea lentă a atomilor de hidrogen adsorbiți:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads} \qquad \text{(Etapă rapidă)}$$

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \qquad \text{(Etapă lentă)}$$

În acest caz, acoperirea suprafeței cu hidrogen, θ_H, este dependentă de supratensiune, conform relației:

$$\theta_H = \theta_{0,H} \exp(-\mathcal{F}\eta/RT) \qquad (6.32)$$

unde $\theta_{0,H}$ este fracția de acoperire la potențialul de echilibru ε_e, cînd $\eta = 0$, la pre-

siunea atmosferică. Întrucît η la degajarea hidrogenului este negativă θ_H, crește cu supratensiunea ceea ce favorizează pătrunderea unor cantități sporite de hidrogen în cavități. La echilibru și la acoperiri $\theta_H \ll 1$, în accepția unei adsorbții de tip L a n g m u i r, presiunea din cavități va fi legată de acoperire prin relația:

$$\theta_H = k p_H^{1/2}. \tag{6.33}$$

Evident este valabilă și relația:

$$\theta_{0,H} = k p_{0,H_2}^{1/2}. \tag{6.34}$$

Pornind de la ecuațiile (6.32) — (6.34), se ajunge la ecuația care leagă

$$p_{H_2} = p_{0,H_2} \exp(-2\mathfrak{F}\eta/RT), \tag{6.35}$$

între ele presiunea p_{H_2}, din cavitate cu supratensiunea η și cu presiunea exterioară de echilibru, p_{0,H_2}.

Relația este valabilă numai în cazul unui mecanism controlat de combinarea lentă a atomilor, care permite o acumulare a hidrogenului superficial și o penetrare în cavități. Dacă mecanismul degajării hidrogenului este controlat de descărcarea ionilor H_3O+, penetrarea hidrogenului nu are loc, deoarece nu sînt create condiții pentru acumularea superficială a hidrogenului.

Atunci cînd forma cavității poate fi asimilată cu o lentilă biconvexă, proprietățile metalului (energie superficială γ, modulul lui Y o u n g, Y și lungimea l a semiaxei mari a cavității) se pot corela cu presiunea critică, p_{cr}, necesară pentru lărgirea cavității și crearea de fisuri:

$$p_{crit} = \left(\frac{16Y\gamma}{3l}\right)^{1/2}. \tag{6.36}$$

Combinînd ecuațiile (6.35) și (6.36) se poate exprima supratensiunea critică, ce determină o presiune capabilă să depășească valoarea limită și să cauzeze o distrugere a metalului. Dacă presiunea atmosferică este unitară, rezultă că:

$$\exp\ (-2\mathfrak{F}\eta/RT) = \left(\frac{16Y\gamma}{3l}\right)^{1/2}, \tag{6.37}$$

sau, după o regrupare potrivită,

$$\eta_{crit} = -\frac{RT}{4\mathfrak{F}} \ln\left(\frac{16Y\gamma}{3l}\right). \tag{6.38}$$

Relația poate servi la calcularea supratensiunii ce nu trebuie depășită, dacă la electrodepunerea unui metal nu dorim să apară deteriorări prin fragilizare.

6.3. PASIVAREA METALELOR

La unele metale trecerea în stare ionică, din rețea în soluție poate stagna, atunci cînd ele se găsesc în contact cu un electrolit puternic oxidant sau la o anumită valoare a polarizării. Fenomenul este pus în legătură cu pasivarea metalului, în urma acoperirii suprafeței acestuia cu un

strat de oxid, sare sau oxigen chemisorbit, aderent și compact (lipsit de pori), care izolează metalul de mediul coroziv. În aceste condiții viteza de coroziune scade la valori foarte mici, disparente.

Primele observații s-au făcut asupra pasivării fierului (Hisinger, Berzelius, Schönbein); demonstrarea ei este simplă și constă în scufundarea unei piese de fier în soluție concentrată de NHO_3; în aceasta metalul se păstrează săptămîni întregi cu suprafața lucioasă, ca un metal nobil. Spre deosebire de soluția concentrată, soluția diluată de NHO_3 atacă vehement fierul.

Se disting două genuri de pasivare: chimică și mecanică.

Pasivarea chimică se întîlnește în principal la unele metale tranziționale, caracterizate prin orbitali *d* incompleți (goluri în orbitalii *d*), cum sînt metalele grupei fierului, a platinei, cromul, molibdenul și wolframul, titaniul și zirconiul. Dar și metale netranziționale, cum ar fi aluminiul, manifestă pasivare. Anumiți ioni, printre care în special Cl^- tind să suprime starea pasivă (v. 6.4.3.7.1.2), formarea filmului pasiv devenind extrem de dificilă dacă nu imposibilă în prezența lor.

Pasivarea chimică se datorează unui film de oxid semiconductor, invizibil, dar dens și continuu, format pe suprafața metalului, care pozitivează potențialul de la interfața metal-mediu coroziv cu 0,3 pînă la aproape 2 V.

Pasivarea mecanică se poate ivi practic pe toate metalele într-o ambianță în care condițiile sînt favorabile pentru precipitarea sărurilor solide pe suprafața metalului. Cauza diminuării apreciabile a vitezei de coroziune rezidă în constituirea unui strat gros de sare, mai mult sau mai puțin poros, de obicei neconductor. Potențialul de electrod nu se deplasează spre valori pozitive ci dimpotrivă, uneori, spre extrema negativă, atunci cînd produsul de solubilitate al sării este mic. Acest gen de pasivare îl manifestă plumbul aflat în contact cu H_2SO_4, magneziul în apă sau soluții de fluoruri, argintul în soluții de cloruri etc; straturile superficiale apărute la fosfatare sau la depunerea carbonului de calciu pe suprafața oțelului pot fi considerate, și ele, exemple de pasivare mecanică.

Distincția dintre cele două tipuri de pasivare nu este netă, deoarece straturile de oxid naturale și invizibile de pe suprafața unor metale cum ar fi aluminiul, magneziul și wolframul, se pot extinde prin oxidare anodică (eloxare), pentru a forma filme de oxid cu proprietăți protectoare îmbunătățite; filmele de cromați de pe zinc și metalele argintii constituie, de asemenea, un caz la limita de separare.

În starea pasivă densitatea de curent de schimb diminuează atît de mult încît viteza globală a coroziunii devine cu 4—5 ordine de mărime mai mică decît în starea activă.

Natura filmului pasiv de pe diversele metale constituie subiect controversat, iar în ceea ce privește grosimea, un strat de 5—15 nm se consideră suficient, deși există părerea că pasivarea suprafeței poate surveni chiar și în prezența unui film monomolecular. În multe cazuri filmul pasiv este un oxid nestoichiometric, avînd o mare conductibilitate, astfel că intensitatea cîmpului electric într-însul este foarte mică și curenții ionici care ar putea cauza dizolvarea ulterioară a metalului sau îngroșarea filmului, sînt neglijabili. O excepție constituie metalele valvă (Al, Ta), pe care aplicarea unor potențiale foarte ridicate se soldează cu formarea unor filme neconductoare. În acest caz apare o conducție ionică de cîmp intens și nu se poate spune că metalul ar fi într-adevăr pasivat, din cauza grosimii relativ mari a filmului.

Pentru explicarea mecanismului pasivării s-au elaborat multe teorii, dintre care se vor menționa doar două.

Una din ele formulează blocarea colțurilor și muchiilor existente pe suprafața metalului care se corodează, cu ioni OH^- sau alte particule ce conțin oxigen. Fixarea adsorbtivă a acestor particule este favorizată de potențialul pozitiv al metalului și constituie piedică în calea desprinderii ionilor metalici din rețeaua cristalină și trecerea lor în soluție. Deși fenomenul poate explica pasivarea metalelor, teoria întîmpină dificultăți atunci cînd se găsește că pentru blocarea colțurilor și muchiilor este suficientă o concentrație a ionilor OH^- de numai 0,01—0,1% din concentrația necesară pentru acoperirea completă a suprafeței.

Un alt punct de vedere pornește de la dizolvarea metalului în electrolitul coroziv. Procesul de dizolvare se întrerupe în momentul în care se depășește produsul de solubilitate al unuia din hidroxizii metalelor. Pelicula de hidroxid gelatinos ce acoperă suprafața metalului este permeabilă pentru ionii metalici, dar la o anumită valoare, destul de pozitivă a potențialului, într-însa se petrec unele modificări, cum ar fi de exemplu apariția de oxizi superiori nestoechiometrici. Simultan, se constată o scădere a intensității de curent, deoarece noul oxid, conductor electronic, nu mai este străbătut de ionii metalici, care rămîn în rețeaua metalului și nu se mai dizolvă.

6.3.1. PASIVAREA FIERULUI

În figura 6.30 este reprodusă curba de polarizare anodică a fierului în soluție $1M$ de H_2SO_4. Creșterea potențialului se soldează cu creșterea corespunzătoare a curentului de coroziune. La un potențial de vreo + 250 mV se inițiază un curent limită de ~ 20 A/dm², ce se menține pînă pe la 600 mV, asociat cu îndepărtarea, în regim staționar, a produsului de coroziune prin difuzie convectivă; din acesta precipită $FeSO_4$ solid, neconductor și poros. La o creștere ulterioară a potențialului se observă formarea unui oxid superior al fierului, neporos, pasiv, însoțită de o scădere cu vreo 6 ordine de mărime a densității de curent (potențial F l a d e, 1911); în paralel, $FeSO_4$ este dizolvat în soluție; în starea pasivă curentul de coroziune este limitat de transportul metalului prin filmul de oxid. O nouă creștere a curentului se înregistrează atunci cînd este atins potențialul de degajare al oxigenului (zona transpasivă), unde curentul este consumat în principal de acest proces.

Atingerea potențialului la care se instalează pasivarea fierului se poate realiza în două feluri: electric, prin legare la o sursă externă, sau pe cale chimică, cu ajutorul unor agenți de oxidare, avînd un potențial redox destul de ridicat pentru a da un potențial mixt superior potențialului de pasivare (ε_F) al metalului. De asemenea, oxi-

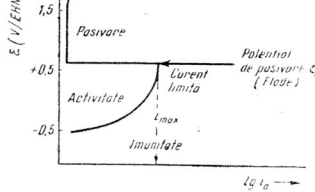


Fig. 6.30. Curba de pasivare a fierului (polarizare anodică).

dantul trebuie să se reducă îndeajuns de ușor pentru a crea un curent limită catodic mai puternic decît curentul de pasivare (anodic) corespunzător domeniului de pasivare.

Pasivarea este deci favorizată de condițiile care măresc viteza procesului catodic sau micșorează viteza de dizolvare anodică a metalului în domeniul potențialului de pasivare. Inhibitorii anodici neoxidanți, cum sînt ortofosfații, favorizează pasivarea prin reducerea vitezei procesului anodic. Spre deosebire de ei, inhibitorii anodici oxidanți sau agenții de pasivare, cum sînt H_2CrO_4 și NHO_3, acționează în ambele sensuri menționate mai sus: atît prin stimularea procesului catodic, cît și prin retardarea celui anodic.

Odată realizată, menținerea stării pasive reclamă un curent infim și anume < 1 mA/dm² ($= 10$ μA/cm²), mult mai puțin decît curentul consumat pentru a conferi pasivarea (~ 20 A/dm²).

Dependența de pH a potențialului F l a d e ε_F este liniară și, de exemplu, la temperatura ordinară, pentru fier, ea ascultă de legea:

$$\varepsilon_F = 0{,}58 - 0{,}059\ p\text{H}, \quad \text{(V/EHN)}. \tag{6.39}$$

Dacă potențialul fierului pasivat este deplasat spre valori negative, tranziția de la starea pasivă la cea activă nu are loc la ε_F ci la o valoare mai mică.

6.3.2. PASIVAREA CROMULUI

Comportarea electrochimică a cromului este asemănătoare cu aceea a fierului, dar există și unele deosebiri esențiale. În primul rînd, potențialul de pasivare normal al cromului (−0,22 V/EHN) este mult mai coborît decît al fierului. Curentul care oferă pasivarea cromului este de ordinul cîtorva mA/dm², în timp ce al fierului este de vreo 15—20 A/dm², ceea ce demonstrează ușurința de pasivare a cromului. De asemenea, intensitatea curentului de coroziune a cromului în stare pasivă, este cu cîteva ordine de mărime mai mică decît a fierului, în ciuda faptului că stratul de oxid pasiveste probabil mai subțire pe crom decît pe fier. La potențialul de +1,25V/EHN ionul de Cr^{III} din stratul pasiv este oxidat la Cr^{VI}, ai cărui compuși (cromați) sînt solubili în apă. Peste acest potențial stratul de oxid pasiv este dizolvat și oxidarea anodică a cromului are loc cu o viteză atît de mare încît oxigenul nici nu are posibilitatea să se degaje.

6.3.3. PASIVAREA OȚELULUI INOXIDABIL

Proprietatea cromului și a nichelului de-a se pasiva cu ușurință este exploatată la elaborarea unor oțeluri înalte aliate, dotate cu bune proprietăți anticorozive. La un conținut de crom de 12—18%, proprietățile de pasivare ale cromului sînt atinse, iar potențialul de pasivare se găsește deplasat de la valoarea corespunzătoare fierului la aceea a cromului; densitatea de curent în stare pasivă este cu două ordine de mărime mai mică decît pentru fierul pur. Adaosul suplimentar de nichel, molibden, siliciu și cupru se soldează cu reducerea și mai mult a curentului de coroziune în stare pasivă și cu restrîngerea domeniului de activitate.

Stratul pasiv de pe oțelul inoxidabil sau de pe aluminiu este extrem de subțire ; el nu depășește 1—10 nm, ceea ce este departe sub limita vizibilității optice. Cea dintîi etapă a procesului de pasivare constă, probabil, în formarea unui film de oxigen chemisorbit pe suprafața metalului.

La aliajele Fe-Cr, deși cromul este prezent, predomină oxidul de fier, iar pentru oțelul austenitic, rezistența maximă la coroziune se constată pentru o grosime a filmului de 3—5 nm. Filmul de oxid are natură amorfă, dar îngroșarea lui îi conferă caracter cristalin, și o conductibilitate ionică mai mare, ceea ce constituie un dezavantaj sub aspectul protecției ; asemenea filme groase se pot considera alcătuite din oxizi hidratați, întrucît conțin pînă la 30% apă, alături de oxizi de fier, crom, nichel și siliciu.

Tabelul 6.3 conține valorile aproximative ale potențialelor de pasivare ε_F ale unor metale.

Tabelul 6.3

Valorile aproximative ale unor potențiale de pasivare

Metalul	ε_F^0(V/RHN)	Observații
Au	+1,36	(Au/Au_2O_3)
Pt	+0,87	(Pt/PtO)
Fe	+0,58	(cu 0,62 V peste Fe/Fe_2O_3)
Ag	+0,40	(Ag/Ag_2O)
Ni	+0,36	(0,24 V peste Ni/NiO)
Cr	−0,22	(0,54 V peste Cr/Cr_2O_3)
Ti	−0,24	(0,94 V peste Ti/TiO_2)

6.4. PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ

6.4.1. GENERALITĂȚI

S-a văzut că o coroziune electrochimică spontană este condiționată de existența unui bun „aspirator" de electroni, aflat în contact electric cu metalul supus coroziunii și un mediu de solvatare propice pentru ionii metalului. Deoarece metalul este polarizat în sens negativ față de potențialul mixt, el se va dizolva anodic, iar „aspiratorul" de electroni, polarizat anodic față de același potențial, va consuma, în reacția de depolarizare catodică, electronii eliberați în procesul anodic. Din considerarea acestor fapte rezultă că prevenirea coroziunii este posibilă pe diverse căi și anume. Acțiunea agresivă a mediului se poate anula fie îndepărtînd reactantul catodic depolarizant, fie otrăvind reacția de depolarizare, fie izolind metalul de mediu ambiant, prin interpunerea unei bariere fizice, astfel ca solvatarea ionilor metalici să fie puternic stînjenită sau chiar împiedicată. Această barieră se poate forma de la sine, de exemplu printr-un proces de pasivare sau poate fi realizată prin crearea intenționată a stratului de oxid protector sau aplicarea unui strat subțire de metal nereactiv (galvanizare), sticlă, vopsea, masă plastică sau alte materiale. Acolo unde interpunerea acestor bariere este impracticabilă, ne stau la dispoziție așa numiții inhibitori de coroziune, adăugați mediului coroziv și al căror efect protector se bazează pe crearea unui film superficial, fixat adsorbtiv pe

suprafața metalului. În sfîrșit, coroziunea poate fi evitată prin realizarea unei bariere electronice, conferind metalului imunitate termodinamică (v. fig. 6.1 și 6.2), mai rar prin înnobilarea obținută la alierea cu anumite metale, mai des prin polarizare catodică; în acest din urmă caz electronii „pompați" în metal de la catodul unei surse de curent continuu vor retrograda transferul ionic (de dizolvare) prin stratul dublu electric de la interfața metal-electrolit coroziv.

Folosirea primelor metode se bazează pe crearea artificială a unor obstacole cinetice în calea reacției de coroziune micșorînd densitatea curentului de coroziune, iar a ultimei pe imprimarea unei stabilități termodinamice prin modificarea potențialului de electrod.

Alegerea metodei de protecție anticorozivă depinde de natura coroziunii, de condițiile în care se manifestă, de eficacitatea metodei și de economicitatea ei. Deseori, se apelează nu numai la o singură metodă ci la asocierea a două, efectul protector astfel obținut fiind superior celui oferit de metodele individuale.

Eficacitatea protecției se exprimă cantitativ prin așa-numitul coeficient de inhibare γ sau prin gradul de protecție Z. Cel dintîi exprimă descreșterea vitezei de coroziune, după aplicarea metodei de protecție și se calculează prin raportul:

$$\gamma = \frac{i_{cor}}{i'_{cor}}, \tag{6.40}$$

unde i'_{cor} este viteza de coroziune măsurată după aplicarea protecției. Gradul de protecție Z, exprimat procentual, se calculează prin egalitatea:

$$Z = \frac{i_{cor} - i'_{cor}}{i_{cor}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{i'_{cor}}{i_{cor}}\right) \cdot 100. \tag{6.41}$$

Dacă, de exemplu, prin aplicarea unei metode de protecție anticorozivă se obține $i'_{cor} = 1/2\ i_{cor}$, eficiența ei se caracterizează printr-un coeficient de inhibare 2 sau printr-un grad de protecție de 50%.

6.4.2. METODE BAZATE PE CREAREA UNOR BARIERE CINETICE

Reacțiile catodice de polarizare (6.III) și (6.IV) pot fi otrăvite catalitic. Cea de reducere a hidrogenului, este înhibată de combinații ale elementelor din grupa a V-a, cum ar fi P, As sau Sb. Arsenul, sub formă de As_2O_3, în concentrație de circa 0,25 M, pare a fi cel mai activ, acționînd prohibitiv asupra etapei de combinare a atomilor de hidrogen în molecule H_2. Dar metoda nu este recomandabilă deoarece pe lîngă pericolul otrăvirii oamenilor există și cel al fragilizării. Otrăvirea reacției de reducere a oxigenului nu se practică de obicei, dîndu-se preferință folosirii unor reducători cum sînt sulfiții sau hidrazina, care consumă oxigenul dizolvat în mediul coroziv:

$$N_2H_4 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+ + H_2O \tag{6.X}$$

$$SO_3^{2-} + 1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} \tag{6.XI}$$

Inhibitorii care formează filme protectoare pe suprafața metalului se pot clasifica în două categorii principale și anume: cei care promovează

pasivarea prin reducerea densității curentului de coroziune la valori corespunzătoare densității de curent în condiții de pasivare și cei care generează un produs macroscopic de coroziune, aderent și impermeabil. Primei categorii îi aparțin anioni oxidanți cum sînt NO_2^- și CrO_4^{2-}; deoarece ei acționează prin crearea unui film de oxid pasiv, în primul rînd în acele zone ale suprafeței unde se formează cationii metalului, adică la anod, ei se mai numesc și inhibitori anodici. Potențialul este deplasat spre valori mai pozitive prin consumarea electronilor care iau naștere în urma pasivării metalului:

$$M(II) + H_2O \rightarrow MO + 2H^+ + 2e^- \qquad (6.XII)$$

$$NO_3^- + 8H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O \qquad (6.XIII)$$

Inhibitorii anodici devin periculoși dacă se utilizează în concentrații prea mici, deoarece în loc să prevină coroziunea, o exaltează, prin deplasarea potențialului spre valori nu îndeajuns de pozitive pentru a se atinge zona pasivă (v. fig. 6.30).

Cea de a doua categorie de inhibitori nu prezintă pericolul menționat la inhibitorii anodici; deoarece ei acționează în sensul acoperirii generale a suprafeței metalice și nu în cel al „dezactivării" centrelor anodice active, se mai numesc și inhibitori catodici. Ca exemple pot servi anionii HCO_3^- și PO_4^{3-}; ionul HCO_3^- generează un film de carbonat, care precipită în soluții alcaline. Ionul carbonat se formează în modul cunoscut:

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \qquad (6.XIV)$$

Ionul PO_4^{3-} precipită un amestec de fosfați feros și feric pe suprafața oțelului (fosfatare); în straturi groase, el servește ca bază pentru vopsirea oțelului.

Se cunosc multe substanțe organice asemănătoare celor folosite în galvanizare, pentru a obține acoperiri lucioase care se fixează adsorbtiv pe suprafața metalelor, ferindu-le de coroziune. Ele conțin în moleculele lor fie N (amine aromatice), fie S (tiouree sau derivați ai acesteia), fie O (diverse aldehide). În tabelul 6.4 sînt dați cîțiva inhibitori organici, alături de care s-au menționat și unii anorganici.

La baza fenomenului stă proprietatea de polarizabilitate a atomilor de azot, sulf și oxigen din moleculele compușilor menționați și interacțiunea acestor molecule (polare) cu stratul dublu electric de la suprafața metalului. Ca și xantații utilizați în flotație, tioureea și derivații ei se leagă puternic de atomii metalici superficiali. Dimpotrivă, compușii cu azot și oxigen se adsorb în general mai slab și deci sînt mai specifici în acțiunea lor, iar eficiența acțiunii anticorozive depinde de dimensiunile moleculei.

Tabelul 6.4

Inhibitori de adsorbție

Metalul	Electrolitul	Inhibitorul organic	Inhibitorul anorganic
Fe	H_2SO_4, *aq*	Amine, chinoline, alcaloizi, tiouree	As_2O_3
Fe	HCl, *aq*	amine, aldehidă formică	
Cu	HNO_3, *aq*	tiouree	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-
Al, Zn	NaOH	glucoză	S^{2-}, SiO_3^{2-}

Adeseori se recurge la acoperirea cu straturi de masă plastică, sticlă sau bitumen, avînd sau nu incorporată o substanță de umplutură (asbest sau mică), grăsimi, vopsea sau metale inactive. Primele trei acționează nu numai prin izolarea metalului de apă și oxigen ci și în virtutea unei rezistivități electrice foarte mari (circa $10^{10}\,\Omega\ cm^{-2}$); aceasta interpune o rezistență de ordinul a $10^6\,\Omega$ între centrele anodice și catodice de pe suprafața metalului, care se găsesc practic izolate unele de altele, astfel că densitatea curentului de coroziune este neglijabilă.

Multe din grăsimile și uleiurile folosite la combaterea coroziunii conțin și inhibitori, care sînt compuși organici cu grupe funcționale polarizabile, cum ar fi $-COO^-$, $-HSO_3$ sau $-OH$. Cea mai comună pare să fie lanolina, care conține colesterol ($C_{27}H_{45}OH$). În prezența moleculelor de apă se formează asocieri între grupele polare și apă, radicalul hidrocarbonat, inofensiv, rămînînd de partea metalului. Pe lîngă această cale, grăsimile acționează și prin izolarea piesei metalice de oxigenul atmosferic și introduc o rezistență electrică mare între eventualele centre anodice și catodice.

Vopselele sînt foarte complexe, dar, în principal, și ele interpun o rezistență electrică mare între anod și catod. De obicei ele se aplică în mai multe straturi, cel exterior are la bază cauciuc sau masă plastică, iar cel interior oxid roșu de plumb (Pb_3O_4) pentru oțel sau cromat galben de zinc ($ZnCrO_4$) pentru oțel sau aluminiu. Deși acțiunea Pb_3O_4 nu este pe deplin elucidată, reducerea la oxid plumbos, după reacția:

$$Pb_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3PbO + 2OH^- \qquad (6.XV)$$

avînd un potențial normal de $+0{,}12$ V, este suficientă pentru a conferi pasivare în punctele în care ar pătrunde apa ($pH \geqslant 8$).

Pentru protecția prin acoperire cu metale se poate recurge la metale mai nobile sau mai bazice decît substratul. Acoperirea oțelului cu cupru, staniu sau nichel constituie exemplu de primul gen; stratul de metal depus trebuie să fie lipsit de defecte, pentru că altfel în loc să protejeze substratul, el va determina o viteză de coroziune mai mare decît în absența lui (fig. 6.31).

Dacă substratul în absența vreunui strat protector se corodează la potențialul ε cu o viteză proporțională cu i_{cor} (punctul L), în prezența stratului protector compact de metal mai nobil, densitatea curentului de coroziune se micșorează la $i_{cor,n}$ (punctul M). Dacă însă stratul protector prezintă defecțiuni (porozitate, fisuri) viteza de coroziune a substratului crește (la același potențial ε_n) la valoarea i'_n, care poate depăși în unele cazuri cu cîteva ordine de mărime pe aceea corespunzătoare lui i_{cor}.

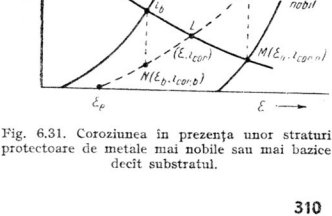


Fig. 6.31. Coroziunea în prezența unor straturi protectoare de metale mai nobile sau mai bazice decît substratul.

Spre deosebire de acoperirile cu metale mai nobile decît substratul, acoperirile cu metale mai bazice nu sînt supuse unor restricții atît de riguroase în privința continuității stratului protector; de această dată în prezența defecțiunilor, însuși stratul protector este cel care se corodează, cu o viteză proporțională cu i'_b (fig. 6.31); cum însă potențialul oricărei zone a substratului ex-

puse coroziunii este tot ε_b, viteza de coroziune devine $i_{cor,b}$ ($< i_{cor}$). Atunci cînd $\varepsilon_b < \varepsilon_e$ coroziunea substratului încetează; este un exemplu de protecție catodică, despre care va fi vorba în secțiunea următoare.

Dacă substratul de protejat este oțelul, iar stratul protector de metal bazic este din aluminiu sau zinc, valoarea apreciabilă inițială a curentului de coroziune i'_b cauzează de obicei pasivarea oțelului, cu paralela obstruare a porilor cu $Al(OH)_3$ sau $Zn(OH)_2$, cînd atacul coroziv este practic inhibat.

Din analiza diagramelor Pourbaix sau considerarea potențialului Flade, reiese că prevenirea coroziunii metalelor reactive (bazice) este posibilă și pe calea polarizării lor anodice în zona de pasivare. Metoda se aplică la metalele sau aliajele care au densități mici ale curentului de coroziune în stare pasivă. Ca exemple se pot cita Ti ($i_{cor,\ pas} = 0{,}5$ mA/cm²) și oțelurile aliate cu Ni și Cr ($i_{cor,\ pas} \sim 2$ mA/cm²).

6.4.3. METODE BAZATE PE MĂRIREA STABILITĂȚII TERMODINAMICE

Prevenirea coroziunii prin aliere se poate realiza pe mai multe căi. Una din ele constă în modificarea structurii metalului prin intermediul unei soluții solide, astfel încît densitatea curentului de coroziune i_{cor} să devină minimă (corespunzătoare unei stări pasive). Ca exemplu poate servi adaosul de crom la fier sau de nichel la cupru. O altă cale, de mai mică importanță practică, se bazează pe ridicarea rezistenței ohmice dintre zonele cu activitate anodică și catodică de pe suprafața metalului, prin folosirea unor pulberi sinterizate cu un mare conținut de izolator (de obicei un oxid adecvat). În sfîrșit, există posibilitatea „înnobilării" metalului prin alierea cu un metal cu care formează un compus intermetalic. Înnobilarea se soldează cu micșorarea *FEM* a pilei locale de coroziune și cu o creștere a energiei de legătură a atomilor în rețeaua metalică.

În tabelul 6.5 sînt date pentru comparare potențialele standard ale metalelor, ε°_M, și ale unor combinații sau compuși intermetalici, ε°_c obținuți cu același metal. Deși potențialul metalului este pozitivat în multe cazuri

Tabelul 6.5

Potențiale standard ale unor metale ε°_M ale unor combinații și compuși intermetalici ε°_c

Metalul	Combinația sau compusul intermetalic	ε°_M (V)	ε_c (V)
Cu	CuO	+0,34	+1,00
Ni	NiP_2	−0,25	+0,36
Al	AlN	−1,33	− 0,44
Cu		+0,34	
Au	Cu_2Au	+1,43	+0,74
Cu		+0,34	
Pt	Cu_3Pt	+1,20	+0,50
Zn		−0,76	
Sb	Zn_3Sb	−0,31	−0,22
Fe		−0,44	
Si	Fe_3Si_2	−0,45	−0,32

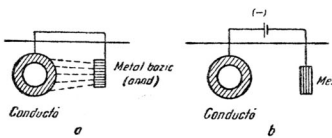


Fig. 6.32. Protecția catodică:
a — varianta galvanică și *b* — varianta care utilizează o sursă de curent continuu.

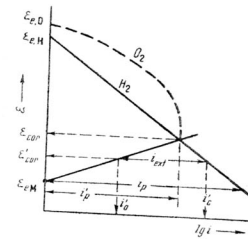


Fig. 6.33. Principiul protecției catodice.

cu cîteva zecimi de volt, combinațiile obținute prezintă proprietăți mecanice (CuO și Ni_5P_2) sau caracteristici superficiale (aliajele Cu-Au și Cu-Pt) indezirabile.

Dacă stabilizarea atomilor metalici în rețea prin mărirea energiei de legătură nu reușește pe calea alierii, la același rezultat se poate ajunge recurgînd la protecția catodică, ceea ce revine la conectarea piesei la o sursă de electroni. Ionii metalici sînt alungați din soluție prin inversarea polarității stratului dublu de la interfața metal-electrolit, din cauza unui gradient de potențial opus. Referindu-ne la diagramele Pourbaix, fenomenul se explică prin coborîrea potențialului de electrod al metalului pînă la valori ce aduc metalul în stare de imunitate (v. fig. 6.2). Protecția catodică este realizabilă pe două căi: galvanică și cu ajutorul unei surse de curent continuu (fig. 6.32). Ea este larg utilizată în cazul structurilor supuse unui contact permanent cu umiditatea cum sînt stîlpii metalici, carena vapoarelor și conductele îngropate. Varianta galvanică, mai răspîndită deoarece este mai economică, se realizează prin legarea unei serii de anozi (metale bazice) de-a lungul piesei de protejat, la intervale date. În cazul pieselor de oțel, ca anozi pot servi zincul ($\varepsilon^\circ \simeq -0{,}8$ V) sau magneziul ($\varepsilon^\circ \simeq -2{,}3$ V).

Principiul protecției catodice este redat în figura 6.33. Se vede că, prin polarizare catodică, potențialul de coroziune se deplasează de la valoarea ε_{cor} la ε'_{cor}, ceea ce corespunde unei scăderi a vitezei de coroziune de la i_{cor} la i'_{cor} ($= i'_a \neq i_c$). Pentru întreținerea polarizării la potențialul ε'_{cor} se consumă un curent, a cărui densitate este i_{ext}. Atunci cînd polarizarea piesei metalice ar scădea la valoarea $\varepsilon_{e,M}$, densitatea curentului de coroziune i'_{cor} ar deveni nulă, coeficientul de inhibare infinit și gradul de protecție 100%. Curentul exterior consumat în acest scop corespunde lui i_p (curent de protecție) și este fixat de curba de polarizare catodică. Dacă, de exemplu, în locul depolarizării cu hidrogen coroziunea decurge prin depolarizare cu oxigen (curba întreruptă), curentul de protecție corespunde lui i'_p.

În principiu, protecția catodică se poate aplica oricărui sistem metal-electrolit. Totuși, dacă metalul este deosebit de reactiv și reacția catodică foarte viguroasă, energia electrică ce trebuie pusă în joc este peste măsură de mare și metoda devine neeconomică. Apoi trebuie luate în considerare

și următoarele două fenomene perturbatoare, a căror prezență este întîmplătoare. Cel dintîi este legat de formarea în cantitate excesivă a ionilor OH^-, produși de reducere catodică a oxigenului pe conducta de oțel; ei pot distruge vopseaua sau bitumenul cu care este acoperită conducta. Dacă o asemenea distrugere nu este evitată, curentul de reducere a oxigenului crește și coroziunea este accelerată. Efectul nociv al ionilor OH^- poate fi evitat dacă în pămîntul ce înconjoară conducta se încorporează o cantitate corespunzătoare de carbonat acid de calciu sau magneziu; prezența ionilor OH^- favorizează formarea unui film protector de $CaCO_3$ sau $MgCO_3$.

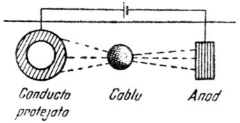


Fig. 6.34. Coroziunea prin curenți de scurgere.

Al doilea fenomen perturbator se constată în special la varianta care utilizează o sursă de curent continuu și se manifestă atunci cînd între conductă și anod se interpune o altă piesă (de exemplu cablu telefonic, conductă de apă etc.). Curentul din sol simbolizat prin liniile întrerupte, se poate scurge prin cablul interpus (fig. 6.34) și provoacă astfel coroziunea lui (zona haşurată). Efectul distructiv asupra unei piese interpuse nu poate fi minimizat decît printr-o cooperare între constructorii diverselor conducte și cabluri subterane, singura în măsură să stabilească natura anozilor și dispunerea lor.

6.4.4. PROTECȚIA ANTICOROZIVĂ A INSTALAȚIILOR INDUSTRIALE

6.4.4.1 ASPECTE GENERALE. ROLUL VITEZEI DE CURGERE ȘI AL TEMPERATURII

Pentru a putea preveni coroziunea care apare în echipamentul tehnic din industria chimică, se cer cunoscute condițiile caracteristice diverselor tehnologii. Industria chimică se ocupă cu efectuarea unor reacții și separarea cît mai economică a produșilor de reacție, procesele aferente fiind însoțite de modificări ale concentrației, temperaturii și presiunii. În afară de aceasta separarea și extracția se pot solda cu modificări de fază, în urma sublimării, uscării, evaporării sau distilării.

Din motive economice, proiectarea instalațiilor trebuie să optimizeze prețul de cost al echipamentului tehnic și costul de întreținere (funcționare), iar o abordare chibzuită de inginerie chimică urmărește să minimizeze pierderile de căldură și materie pentru un consum de energie dat. Dezvoltarea echipamentului tehnic vizează îmbunătățirea transferului util la interfața unde el are loc și efortul desfășurat în această direcție s-a soldat cu elaborarea unor subansambluri capabile să satisfacă deziderateleexprimate, într-o geometrie specială.

În privința alegerii materialului sau a variantei de protecție anticorozivă, evident, lucrurile nu se pot limita numai la considerații de stabilitate chimică a materialului, deoarece sînt inerente modificări de concentrație și temperatură de-a lungul instalației; gradienții locali apreciabili se constată la locul unde are loc transferul de căldură și de materie. Or, variațiile de temperatură și de concentrație pot influența puternic echilibrul și cinetica reacțiilor,

astfel încît în condiţii aparent similare, să asistăm la o mare diversitate de comportament a sistemului.

Preţul de cost al instalaţiei şi cheltuielile de întreţinere sînt puternic influenţate de natura materialului ales pentru protecţie. De pildă, înlocuirea oţelului moale cu oţeluri înalt aliate sau alte materiale, poate mări cheltuielile de pînă la 25 de ori, în funcţie de grosimea şi natura aliajului.

În principiu, aşa cum s-a menţionat, protecţia anticorozivă se bazează pe modificarea unor parametri termodinamici (de exemplu prin innobilarea metalului, cînd se înregistrează deplasarea potenţialului de electrod din zona activă în cea pasivă) sau cinetici (crearea unor obstacole energetice în calea reacţiei de depolarizare catodică ş.a.). Metodele utilizate se adresează metalului care suferă coroziunea (*a*) sau mediului coroziv aflat în contact cu el (*b*).

a) Pentru aceasta se poate recurge fie la modificarea materialului sau a suprafeţei lui (acoperire), fie la polarizarea catodică (cînd se conferă imunitate) sau anodică (coroziune în stare pasivă).

b) Referitor la mediul coroziv, se poate menţiona tratarea acestuia cu inhibitori de coroziune, care au rolul de a elimina componentul sau componenţii agresivi sau de-a interfera cu una din etapele mecanismului reacţiei de coroziune; rezultatul final constă în mărirea supratensiunii catodice sau anodice şi în consecinţă micşorarea vitezei de coroziune (v. fig. 6.13).

Dacă procesul coroziv este controlat catodic, suprapunerea unui curent rezultat din asocierea piesei de protejat cu un anod de sacrificiu (metal mai bazic) sau inert (legat la polul pozitiv al unei surse de curent continuu), poate micşora esenţial viteza de coroziune.

Protecţia catodică negativează puternic suprafaţa protejată, dar în mulţi electroliţi, la valori mici ale *p*H-ului, eficienţa ei este limitată de descompunerea electrolitică a apei din mediul coroziv. Figura 6.35 ilustrează efectul protecţiei catodice.

Dacă produsul oxidării anodice îl constituie un oxid aderent şi continuu, capabil să pasiveze suprafaţa metalului, este preferabilă polarizarea anodică (protecţie anodică), astfel ca viteza de coroziune să corespundă zonei de pasivare (fig. 6.36); procedeul este aplicat cu succes în medii puternic acide şi oxidante.

Protecţia electrochimică, (catodică sau anodică) poate fi apreciabil îmbunătăţită prin adaos de inhibitori în mediul coroziv; nu puţini din aceştia au şi un efect de pasivare, ceea ce trebuie luat în considerare atunci cînd se

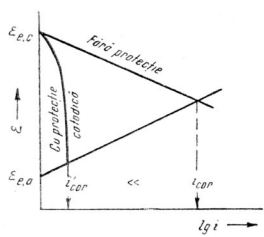


Fig. 6.35. Efectul protecţiei catodice.

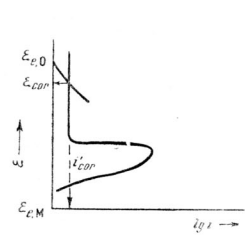


Fig. 6.36. Micşorarea vitezei de coroziune prin protecţie anodică.

urmărește o protecție cît mai economică. În sfîrșit, trebuie cunoscut gradul în care aceste procedee simple sînt influențate de condițiile speciale în care trebuie să funcționeze instalațiile din industria chimică.

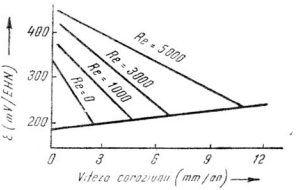


Fig. 6.37. Diagramă Evans pentru coroziunea Fe și Cu în apă, la $pH = 7$ și 25°C.

Deoarece procesul de coroziune se desfășoară după un mecanism în care sînt implicate specii controlate prin difuzie sau transfer de masă, ne așteptăm la o relație între viteza de coroziune și dinamica de scurgere. Relația este foarte evidentă atunci cînd reacția catodică constă în reducerea oxigenului și figura 6.37 ilustrează acest lucru pentru o baghetă de fier așezată coaxial într-un tub de cupru, cînd între metale se scurge apă, cu diverse viteze (exprimate în cifre Reynolds). Viteza de scurgere mare facilitează accesul oxigenului dizolvat pe catodul de cupru, în timp ce procesul anodic rămîne exclusiv pe seama oțelului moale, a cărui comportare electrochimică nu este afectată practic deloc (curba de polarizare anodică este nemodificată). Astfel, un compromis de inginerie, adeseori întîlnit în practica industrială constînd în reunirea fierului și a cuprului în ventiluri și pompe, primește o replică distructivă și anume, o viteză de coroziune crescătoare la viteze de scurgere mari.

Din fericire, nu toate metalele se comportă în acest fel: la unele, scurgerea unui fluid este capabilă să confere o protecție îmbunătățită. Fenomenul se manifestă atunci cînd prin scurgerea cu viteze mai mari a fluidului este accelerat accesul unui agent oxidant la suprafața anodică sau atunci cînd o activitate catodică exaltată determină curentul de pasivare de pe suprafață.

Reciproc, dacă pasivarea se atinge grație unui grad de suprasaturație la suprafața care se dizolvă anodic, un transfer de masă mărit poate retarda acest proces. Figura 6.38 reproduce diagrame Evans pentru diverse viteze de scurgere, care pot afecta sau lăsa indiferent anodul; se observă ce importanță are înțelegerea căilor prin care un material dat atinge starea de pasivare, înainte ca efectul unei scurgeri mărite să se fi impus.

Un alt factor important ce intervine în coroziune este temperatura, a cărei variație și ai cărei gradienți trebuie luați în considerare la alegerea materialelor. Efectul temperaturii asupra coroziunii are o triplă condiționare; în primul rînd este vorba de dependența potențialului de electrod de temperatură, ceea ce determină apariția unui cuplu termogalvanic atunci cînd între două părți ale instalației metalice există o diferență de temperatură, chiar dacă toate celelalte condiții sînt constante.

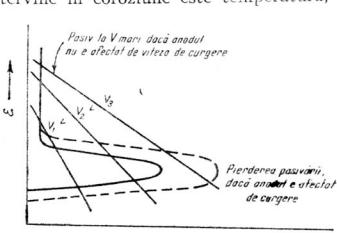


Fig. 6.38. Efectul vitezei de scurgere V asupra coroziunii ($V_2 < V_3 < V_1$).

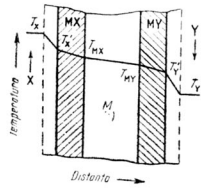


Fig. 6.39. Gradienți de temperatură într-un schimbător de căldură.

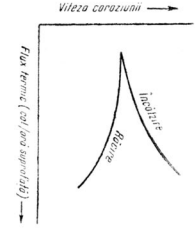


Fig. 6.40. Coroziunea nichelului în soluție de NaOH + NaCl, în condiții de transfer de căldură.

Această diferență de temperatură se găsește la originea coroziunii prin „puncte fierbinți", observată la schimbătoarele de căldură și evaporatoare. În al doilea rînd se poate menționa condiționarea termică a stabilității unor produși care induc starea pasivă a metalului. Astfel, rezistența oțelului moale la acțiunea corozivă a apei la 25°C este limitată la valori mari ale pH-ului ; pe măsură ce temperatura crește, probabilitatea de formare a oxianionilor solubili ai fierului este mai mare, iar domeniul de pH în care hipoferoații solubili se formează și deci fierul se corodează, se lărgește. În sfîrșit, o a treia condiționare derivă din variațiile locale de temperatură cauzate de transferul de căldură. Pentru ilustrare, fie materialul M din care este confecționată suprafața de transfer de căldură între două fluide ce conțin compușii corozivi X și Y, care pot forma produși greu solubili MX și MY :

$$\left.\begin{aligned} M + X &= MX \\ M + Y &= MY \end{aligned}\right\} \qquad (6.XVI)$$

Fie profilul de temperatură dintre fazele de volum ale celor două fluide așa cum este reprodus în figura 6.39 ; se observă că formarea produșilor greu solubili sau a filmelor de produși de coroziune are loc în condiții diferite. De exemplu, MX s-ar putea forma rapid sub influența temperaturii locale mai ridicate T_X, dar poate fi mai stabil sau mai puțin solubil la temperatura mai coborîtă T_{MX}, de pe suprafața lui M. Pe de altă parte, MY se poate forma mai lent la T_Y, dar poate fi mai puțin stabil la temperatura mai ridicată T_{MY} de pe cealaltă față a lui M. Trebuie menționate de asemenea, condițiile locale speciale, create de gradienții de concentrație ai perechilor M + X și M + Y. Este lesne de înțeles că în aceste împrejurări este destul de dificil să se prevadă comportarea lui M față de X sau Y, chiar și atunci cînd se cunoaște temperatura de volum, dacă nu se cunoaște variația de temperatură cauzată de transferul de căldură. Aceste efecte sînt evidențiate extrem de elocvent în cazul nichelului, în contact cu o soluție de sare alcalină (fig. 6.40) unde efectul transferului de căldură asupra vitezei de coroziune depinde de sensul transferului.

În general, rezultatele obținute în condiții de transfer de căldură nu sînt ușor de ilustrat dar atunci cînd se folosesc relațiile dintre transferul de căldură, transferul de masă și curgere, este posibilă demonstratrea consecințelor pe care le are proiectarea sau optimizarea transferului de căldură

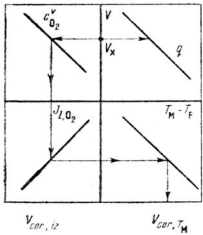


Fig. 6.41. Diagramă de coroziune, utilizată la schimbătoarele de căldură.

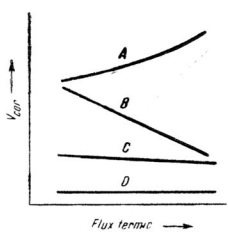


Fig. 6.42. Coroziunea oţelului moale în condiţii de fierbere a fluidului:

$A: pH = 3$, $B: pH = 7$, $C: pH = 11$ } $c^v_{O_2}$ $O_2 = 2ppm$

$D: pH = 7$ Dezoxigenat

asupra materialului de construcţie. Astfel, în figura 6.41 sînt reproduse rezultatele obţinute cu oţel moale, în condiţii de transfer de căldură fără fierbere şi în medii în care controlul revine reacţiei catodice de reducere a oxigenului dizolvat. Diagrama (logaritmică) conţine viteza de curgere V a lichidului (în ordonată), fluxul limită J_{e,O_2} al oxigenului, viteza de coroziune izotermă, $V_{cor,iz}$, şi viteza de coroziune V_{cor,T_M}, la temperatura T_M la care se găseşte metalul schimbătorului de căldură; abscisa cadranului întîi conţine şi diferenţa de temperatură $T_F - T_M$ dintre fluid şi metal. Dreptele q, c^v_0, F şi T_M se referă la un anumit flux de căldură (cal/timp suprafaţă), o concentraţie de oxigen (în faza de volum) dată, un anumit fluid (apă, soluţie de HCl, apă de mare etc.) şi respectiv o temperatură a metalului, dată. Se observă că o viteză de curgere, V_x, dată, fixează coeficienţii de transfer de căldură şi de masă.

Diagrama este mai complicată în cazul cînd fluidul fierbe; influenţa unor concentraţii mici de oxigen, în soluţii acide neutre sau alcaline, în comparaţie cu fluidul dezoxigenat este redată în figura 6.42.

6.4.4.2 ASPECTE LEGATE DE UTILIZAREA INHIBITORILOR

S-a specificat că rolul inhibitorilor constă în suprimarea procesului de depolarizare catodică, (descărcarea hidrogenului sau reducerea oxigenului), sau în inducerea pasivării prin formarea de filme stabile şi protectoare; primii se numesc inhibitori catodici, iar secunzii inhibitori anodici.

Unii inhibitori pot acţiona în ambele moduri, iar alţii au o acţiune mai puţin specifică, suprimînd orice fenomen de suprafaţă prin adsorbţie. Atunci cînd se utilizează pe scară industrială, inhibitorii de volum (adăugaţi mediului coroziv) trebuie să fie ieftini, netoxici şi indiferenţi faţă de procesul tehnologic.

Comportarea inhibitorilor este puternic influențată de condițiile hidrodinamice și de transfer de căldură. De aceea, la considerarea modului de acțiune al inhibitorilor anodici sau catodici trebuie luate în considerare modificările capacității protectoare generate de variații ale vitezei de curgere, ale temperaturii și ale profilurilor de concentrație. Astfel, un inhibitor folosit la prevenirea ruginii oțelului moale în apă neutră, oxigenată (aerată), la temperatura ordinară, îl constituie sărurile de magneziu. Acțiunea ionului Mg^{2+} constă în formarea unui film de $Mg(OH)_2$, aderent și continuu (obstructiv) în zonele unde are loc reducerea oxigenului; precipitarea $Mg(OH)_2$ este facilitată de creșterea locală a pH-ului, în urma efectelor catodice ($O_2 \rightarrow OH^-$). Dar, din păcate, procesul atinge mai degrabă un regim staționar decît unul de echilibru și, de aceea, transferul de sarcină la interfață nu este complet înlăturat ci numai retardat. Figura 6.43, *a* ilustrează distribuția concentrațiilor c_{O_2}, c_{OH^-} și $c_{Mg^{2+}}$ în faza de volum și în vecinătatea piesei de oțel moale; $Mg(OH)_2$ se formează în zona de grosime *d*, cuprinsă între peliculă și linia întreruptă, iar pelicula de $Mg(OH)_2$ precipitat are grosimea Y. Grosimile straturilor depind de o serie de proprietăți fizice și în cazul particular discutat, peliculele groase sînt mai eficiente decît cele subțiri. Evident, în prezența circulației lichidului grosimile *d* și Y vor fi puternic afectate (Fig. 6.43, *b*). Lichidul turbulent se va apropia de suprafață și va schimba concentrațiile și deci solubilitatea $Mg(OH)_2$, care e mai puternic dependentă de pH decît de concentrația ionilor Mg^{2+}. De aceea, controlul coroziunii exercitat de acest tip de inhibitor este puternic influențat de viteza de curgere. Gradientul de temperatură de la suprafață poate modifica această situație și dacă, de exemplu, produsul de solubilitate al compusului greu solubil, protector, crește de la 10^{-11} la 10^{-9} atunci cînd temperatura crește de la 25 la 110°C, transferul de căldură va reduce eficiența inhibitorului.

Evident, nu toate mecanismele de inhibare vor fi influențate de curgere sau de profilul termic; o relație inversă între produsul de solubilitate și temperatură va avea ca rezultat o îmbunătățire a eficienței inhibitorului la temperaturi mai ridicate. În sfîrșit, unii inhibitori catodici, cum ar fi tioureea, au o acțiune mult mai specifică decît cea de precipitare a unui film continuu și protector la suprafața metalului. Referitor la efectul inhibitor al tioureei asupra oțelului moale, în mediu de acid sulfuric apos, se poate sconta mai de grabă pe o acțiune mixtă, care include o oarecare capacitate de otrăvire a reacției de descărcare a hidrogenului. Dar pentru o acțiune protectoare bună, concentrația tioureei trebuie să fie de cel puțin 10^{-4} *M*, un conținut mai mic de 10^{-5} moli/l avînd un efect de stimulare a coroziunii. La $c \geqslant 10^{-4}$ *M*, s-a constatat că tioureea se adsoarbe specific pe suprafețe electropozitive, corespunzător unei concentrații locale de 10^{-2} sau chiar 10^{-1} moli/l. Rolul combinat al concentrației de tiouree și viteza de curgere a unei soluții apoase de H_2SO_4 5%, la 25°C, este ilustrat

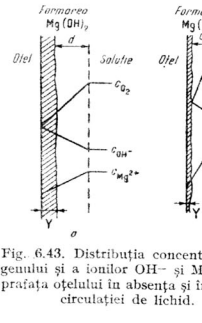


Fig. 6.43. Distribuția concentrației oxigenului și a ionilor OH^- și Mg^{2+} la suprafața oțelului în absența și în prezența circulației de lichid.

în figura 6.44; se observă că, din cele 3 concentrații explorate, cea mai sensibilă la variația vitezei de circulație este cea de 10^{-5} moli/l, celelalte fiind practic neinfluențate.

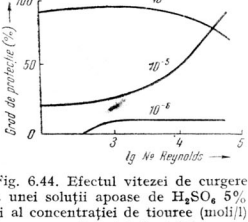


Fig. 6.44. Efectul vitezei de curgere a unei soluții apoase de H_2SO_4 5% și al concentrației de tiouree (moli/l) asupra eficienței de inhibare.

6.4.4.3 ASPECTE LEGATE DE PROTECȚIA CATODICĂ ȘI ANODICĂ

Prevenirea coroziunii prin polarizare catodică constituie o tehnică destul de des utilizată, costul protecției depinzînd de cantitatea de electricitate ce trebuie cheltuită pentru a diminua viteza de coroziune la o anumită valoare. Curentul consumat depinde de viteza de desfășurare a reacțiilor catodice și cînd acestea conțin componente controlate difuziv, rolul curgerii și al transferului de căldură poate deveni important. Ecuațiile protecției catodice au fost stabilite pentru structuri liniare, cum sînt conductele, unde potențialul scade cu distanța de la punctul unde este conectat anodul. Căderea de potențial de la valoarea aplicată E_A, la valoarea minim necesară protecției, E_P, de-a lungul distanței potejate x_P, depinde de proprietățile electrice ale sistemului și se exprimă prin relația:

$$E_P = E_A \exp\ (x_P \sqrt{\rho/g}), \tag{6.42}$$

sau

$$x_P = [-23 \sqrt{g/\rho}\ \lg\ (E_P/E_A)], \tag{6.43}$$

unde ρ este rezistivitatea electrolilitului (Ω cm), iar g — conductibilitatea superficială (Mho/cm).

Din păcate, instalațiile industriale au geometrii mai complicate și se găsesc în contact cu medii ce sînt uneori foarte agresive. Totuși, relațiile valabile în asemenea cazuri pot fi deduse pe baza unor observații experimentale și, cu tot caracterul lor empiric, ele se aseamănă cu ecuația simplă a conductelor drepte. Prezența unor transferuri de masă accelerate de curgeri, modifică relațiile de bază și influența exercitată asupra unei conducte este ilustrată în figura 6.45.

Uneori, cum ar fi, de exemplu, în medii acide, protecția catodică nu este practicabilă și dacă procesul anodic manifestă o zonă de pasivare, se recurge la protecția anodică prin polarizarea piesei metalice la un potențial pozitiv situat în domeniul pasiv. Astfel, în conformitate cu condițiile idealizate din figura 6.46 alimentînd procesul de coroziune cu o densitate de curent ($i_{max} - i_{cor}$), după pasivare, viteza de coroziune va scădea la valoarea minimă $i_{cor,p}$, care se va menține în tot domeniul de potențial ce corespunde pasivării. Fierul sau oțelul inoxidabil se pot proteja pe această cale, dar cromul, nichelul sau titaniul se pretează încă și mai bine, grație pasivării mai pronunțate.

Atenuarea curentului sau a căderii de potențial este mai puțin supărătoare, ba chiar absentă uneori, în protecția anodică, deoarece pe măsura ce filmul pasiv se dezvoltă și se îngroașă, crește rezistența electrică a suprafeței protejate, ceea ce contribuie la propagarea pasivării pe toată suprafața aflată în contact cu mediul coroziv. Instalația electrică trebuie să aibă o putere capabilă să debiteze un curent $i_{cor,p}\ S$, unde S este suprafața de protejat, dar, inițial sau după o întrerupere, o intensitate $i_{max}\ S (< i_{cor,p}\ S)$.

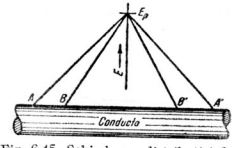


Fig. 6.45. Schimbarea distribuției de potențial protector din condiții de repaos (AA') în condiții de curgere (BB')

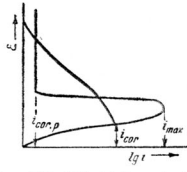


Fig. 6.46. Principiul protecției anodice.

Și aici, situația se modifică în prezența unor fluxuri de lichide sau transfer de căldură. Condițiile vor fi determinate de răspunsul suprafeței în ceea ce privește formarea filmului, la stimularea lui prin transferul de masă sau căldură. Dacă dezvoltatea filmului este favorizată de un transfer mai rapid de oxidant către suprafața metalică, pasivarea anodică este facilitată. Pe de altă parte, dacă regimul de curgere sau transferul de căldură favorizează dizolvarea filmului pasiv, curentul alimentat pentru menținerea protecției trebuie să crească.

Bibliografie

1. L., Antropov. *Theoretical Electrochemistry*, Mir, Moscow, 1977, cap. 24 și 25.
2. J. O'M., Bockris, A. K. N., Reddy. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, cap. 11.
3. J. O'M., Bockris și D. M., Drazic. *Electrochemical Science*, Taylor and Francis, London, Barns and Noble Book, New York, 1972, cap. 5.
4. Al. Constantinescu. *Detectarea și măsurarea coroziunii*, Editura Tehnică, București, 1977.
5. Maria Constantinescu. *Protecția anticorozivă a metalelor*, Editura Tehnică, București, 1979.
   L., Oniciu. *Chimie Fizică, Electrochimie*, EDP, București, ed. a 2-a, 1977.
6. I., Drimuș, I., Adamache și E., Ludoșan. *Inhibitori de coroziune*, Editura Tehnică, București, 1968.
7. Ia., M., Kolotîrkin. *Sovremenoe sostoianie elektrohimiceskoi teorii korozii metallov*, J. V. H. O. Mendeleeva, **20,** 59, 1975.
8. T. K., Ross. *Fundamentals of Corrosion*, Protection in Chemical Plant. Chem. Eng., (London), **1971,** 95.
9. G., Wranglen. *Introduction in Corrosion and Metall Protection*. Stockholm, Institut för Metállskydd, 1972.

Coli de tipar: 20 Format: 16/70×100
Bun de tipar 21VII 1982 Ediția: 1982
Nr. de plan: 9226

Întreprinderea Poligrafică Cluj,
Municipiul Cluj-Napoca
B-dul Lenin Nr. 146.
Republica Socialistă România
Comanda Nr. 203